

ANALYTIK

Systematischer Überblick

Dr. rer. nat. Klaus Danzer
Dr. rer. nat. Eberhard Than
Dipl.-Chem. Dieter Molch

unter Mitarbeit von

Doz. Dr. rer. nat. Hartmut König
Dipl.-Phys. Ludwig Küchler
Karl-Marx-Stadt

mit 189 Abbildungen und 41 Tabellen



Leipzig 1976
Akademische Verlagsgesellschaft
Geest & Portig K.-G.

К. ДАНЦЕР, Э. ТАН, Д. МОЛЬХ

АНАЛИТИКА

*систематический
обзор*

Перевод с немецкого канд. хим. наук
А. П. Сергеева
Под редакцией докт. хим. наук проф.
Ю. А. Клячко

Данцер К., Тан Э., Мольх Д.

Аналитика. Систематический обзор. Пер. с нем. / Под ред. Ю. А. Клячко. — М.: Химия, 1981. — 280 с., ил.

Книга посвящена аналитике — науке о принципах и методах определения химического состава вещества. Рассмотрены общие для разнообразных аналитических методов вопросы теории, проблемы и основные принципы. Значительное внимание уделено рассмотрению химического анализа на основе теории информации, проблемам его метрологического обеспечения, экономики, автоматизации и применения ЭВМ.

Рассчитана на научных и заводских работников, специализирующихся в области аналитической химии и аналитического приборостроения, будет полезна аспирантам и студентам вузов.

280 с., 41 табл., 189 рис., 553 литературные ссылки.

20506—192
Д 050(01)—81 18-80. 1804000000

© 1976 by Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G.

© Перевод на русский язык. М., «Химия», 1981 г.

Предисловие редактора перевода	9
Предисловие к немецкому изданию	11
Глава 1. Аналитический процесс	13
1.1. Предмет и задачи аналитики	13
1.1.1. Компонентная аналитика	14
1.1.2. Динамическая аналитика (аналитика процессов)	15
1.1.3. Локально-распределительная аналитика	16
1.1.4. Структурная аналитика	17
1.2. Аналитический процесс как процесс обработки информации	20
1.3. Стадии аналитического процесса	23
1.3.1. Отбор пробы	24
1.3.2. Подготовка проб	28
1.3.3. Измерение	30
1.3.4. Обработка результатов	33
1.3.4.1. Функциональная обработка и градуирование	33
1.3.4.2. Чувствительность способа анализа	35
1.3.4.3. Статистическая оценка методов анализа	37
1.3.4.3.1. Правильность способа и результатов анализа	38
1.3.4.3.2. Воспроизводимость способов и результатов анализа	39
1.3.4.3.3. Пределы обнаружения и применимости метода	42
1.4. Информационно-теоретические основы аналитического процесса	44
1.4.1. Объем информации в аналитических сигналах	44
1.4.2. Объем информации при многомерной аналитической информации	46
1.4.3. Эффективность и рентабельность способов анализа	50
Литература	52
Глава 2. Некоторые методы разделения	55
2.1. Разделение на основе превращений веществ	55
2.1.1. Химические методы разделения	55
2.1.2. Ионный обмен	57
2.1.3. Электролитическое разделение	59
2.2. Разделение без превращения веществ	60
2.2.1. Разделение, основанное на кинетическом эффекте	60

2.2.2. Разделение, основанное на изменении агрегатного состояния	62
2.2.2.1. Перегонка	63
2.2.2.2. Кристаллизация	65
2.2.2.3. Возгонка	66
2.2.3. Способы разделения, основанные на распределительном и адсорбционном равновесиях	66
2.2.3.1. Экстракция	68
2.2.3.2. Хроматографические методы разделения	69
2.2.3.2.1. Жидкостная хроматография	70
2.2.3.2.2. Газовая хроматография	73
Литература	76
Глава 3. Некоторые принципы анализа	78
3.1. Анализ на основе химических реакций	79
3.1.1. Общие основы	80
3.1.2. Гравиметрия	81
3.1.3. Титриметрия	84
3.1.4. Газоволюмометрические и газоманометрические методы	90
3.1.5. Кинетический анализ	92
3.2. Анализ на основе электрохимических реакций	94
3.2.1. Общие основы	94
3.2.2. Анализ на основе неспецифических электродных реакций	102
3.2.2.1. Кондуктометрия	102
3.2.2.2. Осциллометрия	104
3.2.2.3. Диэлькометрия	105
3.2.3. Потенциометрия	106
3.2.4. Вольтамперометрия	108
3.2.4.1. Полярография	110
3.2.4.2. Амперометрия	112
3.2.4.3. Вольтамметрия	114
3.2.4.4. Хронопотенциометрия	114
3.2.5. Кулонометрия	115
3.2.6. Электрогравиметрия	116
3.2.7. Анализ на основе явлений в двойном слое	118
3.3. Анализ на основе термических процессов	119
3.3.1. Общие основы	120
3.3.2. Энтальпиметрия (калориметрия)	122
3.3.3. Термический анализ	123
3.3.4. Термогравиметрия	127
3.3.5. Термомеханический анализ	128
3.3.6. Катарометрия	129
3.4. Анализ, основанный на взаимодействиях с электромагнитным или корпускулярным излучением	130
3.4.1. Общие основы	134
3.4.2. Анализ, основанный на упругих и квазиупругих взаимодействиях	134
3.4.2.1. Микроскопический анализ	134
3.4.2.2. Дифрактометрические методы анализа	138

3.4.2.2.1. Дифракция рентгеновских лучей	139
3.4.2.2.2. Дифракция электронов	143
3.4.2.2.3. Дифракция нейтронов	144
3.4.2.2.4. Дифракция ионов	145
3.4.2.3. Рефрактометрический анализ	146
3.4.2.3.1. Рефрактометрия	147
3.4.2.3.2. Поляриметрия	149
3.4.2.3.3. Эллипсометрия	151
3.4.3. Основы анализа в молекулярной спектроскопии	152
3.4.3.1. Вращательная и колебательная спектроскопия	153
3.4.3.1.1. Микроволновая спектроскопия	158
3.4.3.1.2. Инфракрасная спектроскопия	158
3.4.3.1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния	160
3.4.3.2. Электронная спектроскопия	161
3.4.3.2.1. Спектроскопия в ультрафиолетовом и видимом свете	163
3.4.3.2.2. Фотометрия	164
3.4.3.2.3. Флуоресцентная спектроскопия	165
3.4.3.2.4. Нефелометрия и турбидиметрия	165
3.4.3.3. Спектроскопия магнитного резонанса	166
3.4.3.3.1. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса	168
3.4.3.3.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	169
3.4.3.3.3. Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса	172
3.4.3.4. Масс-спектрометрия	172
3.4.4. Основы анализа атомных спектров	178
3.4.4.1. Рентгеновская и электронная спектроскопия	179
3.4.4.1.1. Рентгеновская эмиссионная и флуоресцентная спектроскопия	181
3.4.4.1.2. Фотоэлектронная спектроскопия	186
3.4.4.1.3. Оже-спектроскопия	188
3.4.4.1.4. Спектроскопия потерь электронной энергии	190
3.4.4.1.5. Спектроскопия рентгеновского поглощения	190
3.4.4.2. Атомная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области	190
3.4.4.2.1. Атомно-эмиссионная спектроскопия	192
3.4.4.2.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия	196
3.4.4.2.3. Атомно-флуоресцентная спектроскопия	197
3.4.5. Основы ядерной спектроскопии	197
3.4.5.1. Мессбауэровская спектроскопия	198
3.4.5.2. Анализ, основанный на ядерных превращениях	202
3.4.5.2.1. Активационный анализ	203
3.4.5.2.2. Авторадиография	204
3.4.5.2.3. Радиохимический анализ	206
3.4.5.2.4. Радиометрия	207
Литература	208

Глава 4. Круг задач и критерии применимости аналитики	220
4.1. Основные аналитические проблемы	220
4.2. Общие закономерности решения основных аналитических проблем	221

4.3. Компонентная аналитика	227
4.3.1. Качественная и полуколичественная компонентная аналитика	228
4.3.2. Количественная компонентная аналитика	233
4.3.3. Компонентная локально-распределительная аналитика	239
4.3.4. Компонентная динамическая аналитика	242
4.4. Структурная аналитика	246
4.4.1. Качественная и полуколичественная структурная аналитика	249
4.4.2. Количественная структурная аналитика	254
4.4.3. Структурно-распределительная аналитика	256
4.4.4. Структурная аналитика процессов	256
4.5. Обработка данных на ЭВМ и автоматизация в аналитике	258
4.5.1. Основные проблемы применения ЭВТ и автоматизации	258
4.5.2. Схемы и принципы применения систем ЭВТ	261
4.5.3. Возможности применения ЭВТ в аналитике	265
4.6. Оценка экономической эффективности анализов	270
Литература	275

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Официальное название нашей науки — аналитическая химия — в последнее время все чаще подвергается сомнению и вот почему. По сложившейся традиции аналитическая химия — это прикладная наука, цель которой — установление качественного и количественного химического состава объектов анализа. Однако за триста лет своей истории аналитическая химия превратилась в науку техническую, широко использующую физические и физико-химические методы и занимающуюся не только анализом различных природных и технических материалов, но и контролем процессов — химических, биохимических и космохимических. Объектами анализа являются атомы, молекулы и другие частицы, способные вступать в химические реакции. Субатомные частицы и надмолекулярные структуры как таковые не являются объектами аналитической химии, но если они могут дать какие-то сведения об атомах и молекулах, из которых они образовались, то современная аналитическая химия использует и их.

В связи с таким расширением областей применения и объектов исследования аналитической химии для этой области науки все чаще используется более широкое название — «аналитика». Авторы данной книги не только сделали легальным это название, уже бывшее в обиходе, но и разработали схему обобщения и структуру современной аналитической химии, нашедшую отражение в содержании книги. Они предложили классификацию аналитики, включив в нее такие разделы, которые до сих пор не входили в традиционную аналитическую химию, а именно, структурную, распределительную и динамическую аналитику («аналитику процессов» по их терминологии). Авторы показали тесную связь аналитики как технической науки с современной электронной вычислительной техникой и с экономикой. Они основывались на пред-

ставлении об аналитическом сигнале как основном элементе аналитической информации и метрологии.

Книга будет прочтена с интересом каждым аналитиком и, более того, каждым химиком, потому что она, минуя специальные технические детали, показывает, чем стала современная аналитическая химия и чем она будет в ближайшее время. Книга представляет собой новый шаг в обобщении колоссально увеличившегося содержания науки о методах анализа химического состава веществ. Написать ее, вероятно, было трудно, да и переводить не легко. А о том, как она читается, пусть скажут читатели.

Ю. А. КЛЯЧКО

ПРЕДИСЛОВИЕ К НЕМЕЦКОМУ ИЗДАНИЮ

Аналитика, еще несколько десятилетий назад бывшая исключительно аналитической химией, занятия которой рассматривались в качестве профессионального признака химика, в последнее время бурно развивалась и превратилась в самостоятельную научную дисциплину.

Значение аналитических испытаний в научных исследованиях, техническом прогрессе и производстве в последние десятилетия непрерывно возрастало. Решающую роль в этом сыграл подъем тех отраслей промышленности, которые особенно нуждаются в аналитическом контроле сырья, промежуточных продуктов и конечной продукции, таких как химическая, металлургическая и металлообрабатывающая промышленность и производство полупроводниковых материалов. При этом постоянно возрастал не только объем аналитического контроля, но и требования к содержанию и качеству аналитической информации.

В результате аналитика стала существенной составной частью рационализации и автоматизации производственных процессов. Химия и технические науки, физика, биология, медицина, изучение окружающей среды в своих фундаментальных и прикладных исследованиях все больше нуждаются в помощи аналитики.

Поэтому в последние десятилетия был разработан или получил широкое применение целый ряд новых методов анализа, чему способствовал прогресс в области электронной измерительной техники. Все это привело к формированию аналитики в качестве относительно самостоятельной отрасли науки, однако до сих пор еще не нашло выражения в целостной системе теоретических основ. Поэтому в настоящее время одной из самых настоятельных задач аналитики является создание такой всеобъемлющей теории.

Авторы настоящей книги не ставили перед собой столь высокой цели, а рассматривают книгу только как некоторый вклад в решение этой задачи. Разнообразие и широта методов, применяемых для аналитической характеристики веществ, позволяют рассмотреть их в настоящее время лишь с самых общих позиций. Авторы видели свою задачу главным образом в том, чтобы, исходя из общих принципов, представить процесс анализа в его целостности и сложности, а также дать систематический обзор главнейших

принципов и методов анализа, рассматривая их во взаимной связи. На этом основании авторы попытались сформулировать главные проблемы аналитики и наметить принципиальные пути их решения.

Книга также должна содействовать преодолению трудностей взаимопонимания между высокоспециализированными аналитиками и химиками, работающими в разных отраслях анализа, и в особенности между аналитиками и широким кругом потребителей аналитической информации — инженерами, технологами, химиками, физиками, биологами, врачами, экономистами и юристами. Если эта книга поможет понять встречающиеся в практической деятельности аналитические проблемы, наметить пути решения и найти подходящих партнеров для их обсуждения или для сотрудничества, авторы будут считать поставленную ими цель достигнутой.

Попытка дать обзор научной дисциплины, которая связана с использованием столь широкого спектра научных основ и находится в состоянии бурного роста, сопряжена в значительной степени с риском и, безусловно, не свободна от ошибок и недостатков. Помимо того, отбор и оценка важности материала в какой-то степени субъективны. Поэтому авторам представляются особенно ценными любые критические замечания.

Широта материала книги, с одной стороны, и ограниченный ее объем, с другой, вынудили нас к значительным ограничениям в описании отдельных аналитических методов; в наши намерения входило лишь установить их место в общей систематике и дать обзор важнейших основ. В каждом случае мы давали ссылки на более полные описания в литературе; кроме того, многие из приводимых нами методов более подробно описаны в «Руководстве по аналитической химии» (Analytikum, гл. 1 [4]), которое, таким образом, представляет своего рода соединительное звено между нашим обзором и монографиями по специальным вопросам.

Считаем приятным долгом выразить благодарность всем тем лицам, которые содействовали осуществлению нашего замысла: проф. д-ру Дёрфелю (Мерзебург), проф. д-ру Аккерману (Фрайберг) и д-ру Эрлиху (Дрезден) за их интерес и ценные указания, а также коллегам по работе, в особенности дипл. инж. г-же Франке, за критическое обсуждение и различные указания, и Академическому издательству Геест и Портиг (Лейпциг) за готовность пойти навстречу авторам в их пожеланиях при оформлении этой книги.

АВТОРЫ

КАРЛ-МАРКС-ШТАДТ, МАЙ 1974 г.

ГЛАВА 1

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Содержание аналитики в ходе ее развития существенно изменялось. Первоначально в качестве *аналитической химии*, задачи которой заключались в определении состава веществ или их смесей, она составляла одну из главных основных частей классической химии и несомненно была движущей силой ее развития [1].

По мере дифференциации самой химии, особенно с возрастанием роли синтетической органической химии, особенно с возрастанием роли синтетической органической химии, стали отводить все в большей мере служебные, подсобные функции [2]. В настоящее время границы применения аналитической химии распространились почти на все области естественных наук и техники. Благодаря широте своего применения аналитика приобрела поистине универсальный характер, подкрепленный еще многообразием естественно-научных методов, которые используются для аналитических целей. В настоящее время аналитика представляет собой научную дисциплину, пограничную между химией, физикой, информатикой и техникой.

В последнее время начато теоретическое обоснование аналитики [3—7], подчеркивающее ее самостоятельность как научной дисциплины.

1.1. ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ АНАЛИТИКИ

Аналитика как научная дисциплина занимается получением информации о вещественных системах, а именно о природе и числе составных частей, включая сведения об их пространственном строении и локальном распределении и изменении во времени, а также разработкой необходимых для этой цели методик.

Таким образом, аналитическая информация может быть представлена как функция следующих переменных: z — величины, характеризующей природу составных частей; y — величины, характеризующей количество их; x_i, x_j, x_k — пространственных координат объекта исследования; t — времени (или какого-либо другого зависящего от времени параметра), характеризующего процессы.

В табл. 1.1 сведены возможные одно-, двух- и трехмерные функции этих переменных.

Таблица 1.1. Функции переменных z, y, x_i, x_j, x_k и t

Одномерные функции		Двумерные функции	Трехмерные функции
Аналитическая информация	z, x_i, x_j, x_k, t	$z = f(t)y, x_i, x_j, x_k$	$z = f(x_i, x_j)y, t, x_k$
	y, x_i, x_j, x_k, t	$z = f(x_i)y, t, x_j, x_k$	$z = f(x_i, t)y, x_j, x_k$
Отсутствие аналитической информации		$y = f(z)x_i, x_j, x_k, t$	$y = f(z, x_i)x_j, x_k, t$
		$y = f(t)z, x_i, x_j, x_k$	$y = f(z, t)x_i, x_j, x_k$
		$y = f(x_i)z, t, x_j, x_k$	$y = f(x_i, x_j)z, t, x_k$
		$x_i = f(t)y, z, x_j, x_k$	$x_i = f(x_j, x_k)y, z, t$
	$(x_i)y, z, t, x_j, x_k$	$x_i = f(x_i)y, z, t, x_k$	$x_i = f(x_j, t)y, z, x_k$
	t, y, z, x_i, x_j, x_k		

Аналитическая информация существует тогда и только тогда, когда z или y выступают в этих функциях как зависимые переменные.

1.1.1. КОМПОНЕНТНАЯ АНАЛИТИКА

Под компонентом вещественной системы подразумеваются атомы, ионы, молекулы, радикалы и макромолекулы, а в макроскопическом смысле — химические элементы и соединения. Компонентная аналитика занимается определением качественного и количественного состава пробы.

При определении природы составных частей, т. е. при «качественном анализе» в традиционном смысле этого слова, о наличии определенных компонентов z_i получают ответ лишь в форме «да — нет» (рис. 1.1а). Типичными примерами этой формы одномерного компонентного анализа являются обнаружение элементов с помощью капельного анализа или классической схемы разделения катионов.

При определении количества y некоторой известной составной части z_i мы имеем дело также с одномерной аналитической инфор-

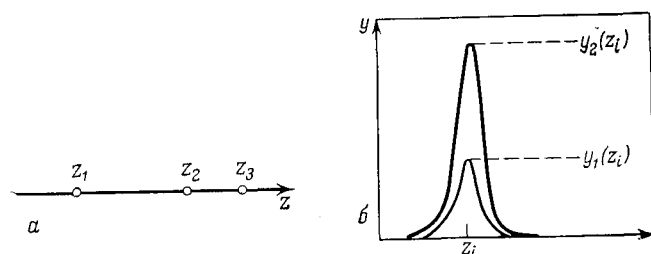


Рис. 1.1. Одномерная аналитическая информация о природе (а) и о количестве (б) составных частей в пробе.

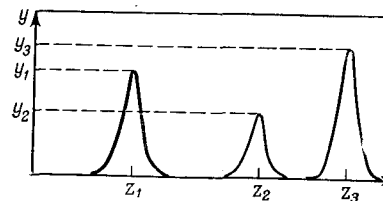


Рис. 1.2. Двухмерная аналитическая информация о природе и количестве составных частей.

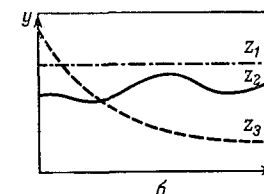
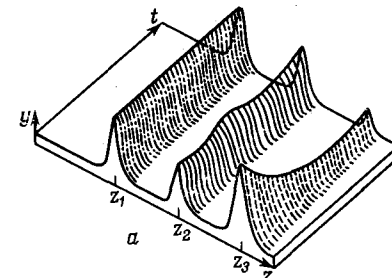


Рис. 1.3. Трехмерное (а) и двухмерное (б) изображения изменений в пробе, зависящих от времени (анализ процессов).

мацией (рис. 1.1б), обычно называемой *количественным анализом*. Между качественным и количественным анализом нет принципиального различия. Качественный анализ рассматривают как количественный с чрезвычайно огрубленными показаниями, т. е. просто довольствуются тем, что устанавливают наличие (или отсутствие) аналитического сигнала, не оценивая его интенсивность [32] (см. также рис. 1.20, с. 45).

В большинстве современных способов анализа обычно непосредственно получают двумерную аналитическую информацию в форме $y = f(z)$, чаще всего в виде регистрируемой (спектрограммы, хроматограммы, полярограммы) (рис. 1.2). Она позволяет одновременно получать данные и о природе содержащихся в пробе компонентов и об их количестве.

1.1.2. ДИНАМИЧЕСКАЯ АНАЛИТИКА (АНАЛИТИКА ПРОЦЕССОВ)

Аналитическая информация, в которой *время* t выступает в качестве одной из независимых переменных (рис. 1.3), является результатом «анализа процессов» (*динамического анализа*). Целесообразно, в зависимости от цели исследования и от методики анализа, а особенно в зависимости от необходимого разрешения по времени Δt , делать различие между *динамическим анализом* в обычном смысле и *молекулярно-динамическим анализом*.

Динамический анализ служит для контроля за макроскопическими потоками материала или за ходом производственного процесса. Для его выполнения пригодно большинство классических химических или электрохимических и современных физических

методов с достаточно коротким временем анализа (Δt от 1 до 10 мин).

Молекулярно-динамический анализ — это анализ на молекулярном уровне. Он позволяет установить характер, механизм и скорости молекулярных перегруппировок и других аналогичных процессов. Практическое его осуществление основывается почти исключительно на релаксационных измерениях или на методах сверхскоростной спектроскопии (ССС), позволяющей повторять измерения с интервалом времени Δt от 10^{-3} до 10^{-9} с.

1.1.3. ЛОКАЛЬНО-РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ АНАЛИТИКА

Аналитическая информация, в которой хотя бы одна пространственная координата x_i , а чаще две или три координаты пробы выступают в качестве независимых переменных, получается в результате *локально-распределительного анализа* (анализа распределения компонентов) (рис. 1.4). При этом геометрические пределы разрешения Δx находятся в микрометровой области. Характеристическим показателем локально-распределительного анализа является *геометрическая (локальная) разрешающая способность* (см. 1.4.2).

С помощью локально-распределительных методов анализа, например электронно-лучевого микроанализа, лазерного микроспектрального анализа, или искровой масс-спектрографии, проводят последовательное «точечное» сканирование поверхностных слоев пробы и для каждой точки получают данные о природе и/или количестве составных частей. С помощью таких «наглядных» методов как автордиография или специальные методы электронной и ионной микроскопии, распределение элементов на поверхностях можно сделать непосредственно видимым. Локально-распределительный анализ позволяет обнаруживать области неоднородности в твердых телах и получать таким образом ответ на вопросы, приобретающие все большее значение.

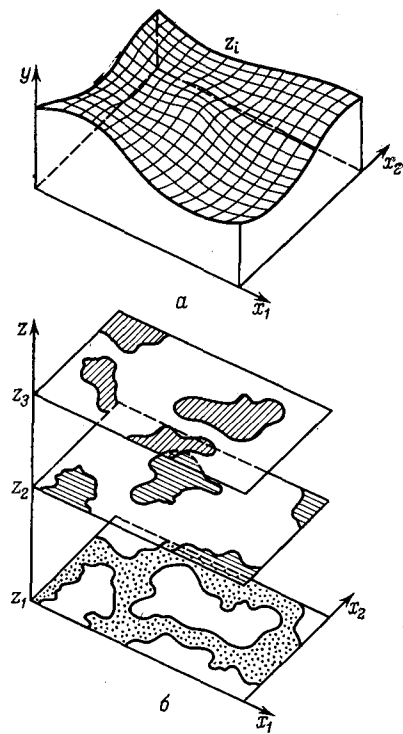


Рис. 1.4. Трехмерная аналитическая информация:

a — о количестве некоторой составной части z_i на поверхности x_1, x_2 ; *b* — о наличии различных составных частей z_1, z_2, z_3 на поверхности x_1, x_2 .

1.1.4. СТРУКТУРНАЯ АНАЛИТИКА

Предметом структурной аналитики является определение взаимного расположения и связи элементарных составных частей в молекулах или в твердых телах. Поэтому структурный анализ можно в принципе понимать как пространственный локально-распределительный анализ в атомной области, поскольку относящаяся сюда аналитическая информация может быть выражена функцией $z=f(x_i, x_j, x_k)$, причем y (количество элемента или другой составной части, см. 1.1) для каждого компонента представлено одной структурной единицей (одним элементом структуры), а Δx составляет $\sim 0,1$ нм.

Структуры качественно и количественно могут быть описаны с помощью *структурных матриц*:

$$S = \begin{matrix} & \begin{matrix} z_1 & z_2 & z_3 & \dots & z_N \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & a_{12} & a_{13} & \dots & a_{1N} \\ a_{21} & 0 & a_{23} & \dots & a_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & a_{N3} & \dots & 0 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (1.1)$$

С их помощью можно математически описать природу и способ связи отдельных элементов структуры, причем a_{ij} символизирует наличие связи двух элементов структуры z_i и z_j , в то время как отсутствие связи обозначается нулем. Более наглядным, а потому и более употребительным, является графическое изображение связей в виде структурных формул.

Целесообразно проводить различие между *качественной структурной аналитикой* (эмпирической, или эвристической, структурной аналитикой) и *количественной* (часто обозначаемой как структурная аналитика в узком смысле слова; см., например, [10]).

Качественная структурная информация сообщает данные о природе связи между структурными элементами z_1, z_2, \dots, z_n (атомами, функциональными группами и т. д.), следовательно о том, какие отношения a_{ij} существуют между этими структурными элементами, т. е. сведения о *конструкции* («строительном чертеже») молекул или элементарных ячеек. Результаты качественного структурного анализа — структурные формулы, которые следует рассматривать как *графы* приведенных в уравнении (1.1) структурных матриц (рис. 1.5, 1.6). Их строят, как правило, определяя сначала природу и число структурных элементов, а затем эмпирически порядок связи их друг с другом. При этом математически возможное многообразие структур благодаря валентным соотношениям между элементами и другим правилам и законам заранее может быть в значительной степени сужено.

Количественная структурная информация идет дальше и дает возможность судить о расположении элементов структуры, про-

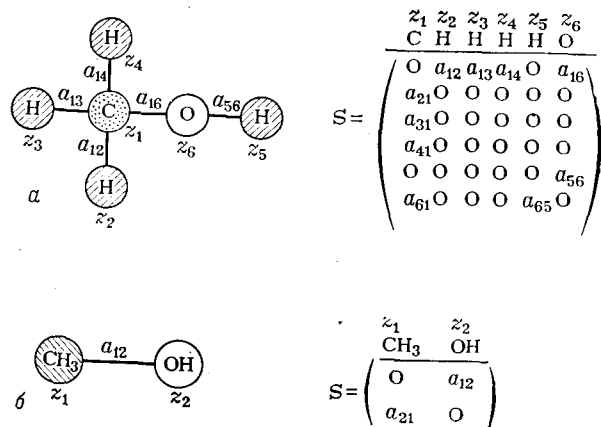


Рис. 1.5. Качественная структурная информация (слева в форме графов, справа в виде матриц) о молекуле метанола при выборе в качестве структурных элементов:

a — C, O и 4H; b — CH₃ и OH.

пространстве. Вместо качественных данных о связи a_{ij} количественная структурная матрица σ

$$\sigma = \begin{pmatrix} z_1 & z_2 & z_3 & \dots & z_N \\ 0 & b_{12} & b_{13} & \dots & b_{1N} \\ b_{21} & 0 & b_{23} & \dots & b_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{N1} & b_{N2} & b_{N3} & \dots & 0 \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

содержит векторы связи (рис. 1.7):

$$b_{ij} = b_{ij} (\cos \alpha + \cos \beta + \cos \gamma) \quad (1.3)$$

изображающие расстояния между отдельными структурными элементами b_{ij} (длины связей) и валентные углы. Полная структур-

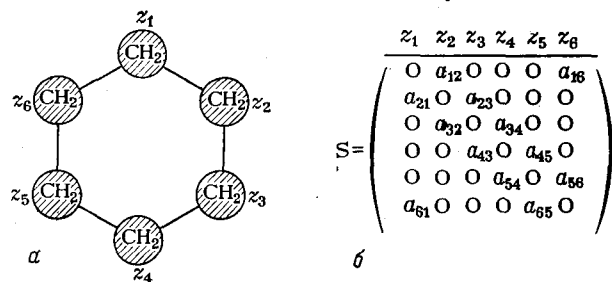


Рис. 1.6. Качественная структурная информация о молекуле циклогексана, выраженная структурной формулой ($z_i = \text{CH}_2$):

a — в форме графа; b — в виде матрицы.

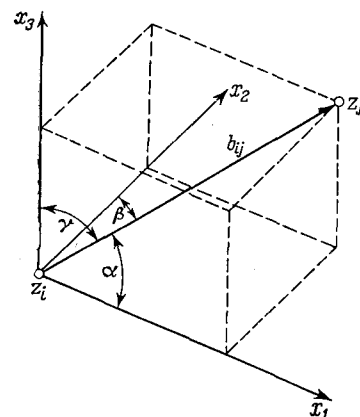


Рис. 1.7. Изображение пространственных координат структурных элементов z_i и z_j с помощью связывающего вектора b_{ij} .

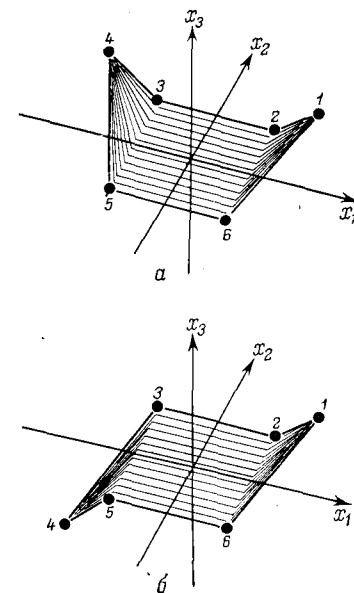


Рис. 1.8. Конформации циклогексана с соответствующими связывающими векторами структурной матрицы:
 a — ванна; b — кресло.

ная матрица должна содержать также данные о симметрии молекул или кристалла.

Количественная структурная информация должна охватывать данные об элементарной ячейке кристалла или о конфигурации и конформации молекулы.

Под конфигурацией молекулы подразумевается различное пространственное расположение структурных элементов при одном и том же химическом строении, как это наблюдается, например, у стереоизомеров.

Различные конформации одной и той же молекулы возникают благодаря различным пространственным положениям структурных элементов при одной и той же конфигурации [11] вследствие поворотов связей или вращения вокруг этих связей. Различные конформации, как и разные конфигурации, не могут быть совмещены наложением, но конформации в отличие от конфигураций могут переходить друг в друга без разрыва химической связи. Известными примерами различных конформаций служат поворотные изомеры, изомеры «ванна — кресло» и другие.

На рис. 1.8 показаны энергетически благоприятные конформации циклогексана и их количественные характеристики векторов связи (см. также рис. 1.6).

Для определения пространственных координат структурных элементов служат методы дифракции рентгеновских лучей и некоторых корпускулярных излучений (см. разд. 3.4.2).

1.2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС КАК ПРОЦЕСС ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ

На рис. 1.9 представлены отдельные стадии аналитического процесса и его связь с решаемой аналитической проблемой. Для получения оптимальной информации о данном объекте исследования необходимы более общие сведения, относящиеся к объекту в целом, например сведения о процессе его изготовления, о нежелательных или, напротив, требуемых свойствах вещества, о требованиях к качеству и целях применения. Лишь в этом случае аналитик сможет выбрать способ анализа, оптимальный для решения данной проблемы. В особенности это касается метода отбора пробы.

По существу, методы анализа являются процессами переработки информации. *Информация* всегда связана с некоторым сигналом; ее часто определяют как множество или класс эквивалентных сигналов [12]. *Сигналы* — это состояния или процессы материальных систем; аналитически значимы такие сигналы как, например, появление при химических реакциях осадков, их окраска и форма, изменение окраски растворов или пламени, поглощение излучения, изменения температуры или электрического напряжения.

Сигналы или последовательности сигналов становятся носите-

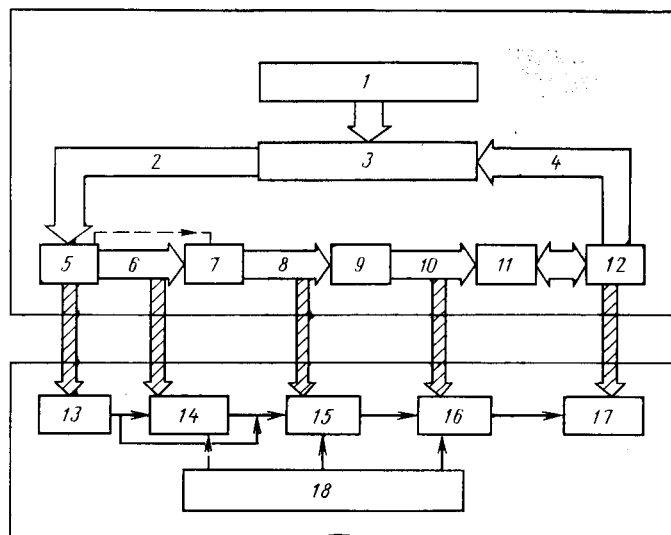


Рис. 1.9. Аналитический процесс и его связь с общим принципом переработки информации (информационная цепь):

1 — общая постановка задачи; 2 — отбор пробы; 3 — объект исследования; 4 — окончательное заключение; 5 — проба; 6 — подготовка пробы; 7 — объект измерения; 8 — измерение; 9 — данные измерения; 10 — обработка данных; 11 — результат анализа; 12 — аналитик; 13 — источник информации; 14 — отбор, усиление; 15 — кодирование; 16 — декодирование; 17 — приемник информации; 18 — накопитель информации; правила переработки, алгоритмы.

лями информации, если они одновременно выполняют следующие три функции:

1) *синтаксическую функцию*, описывающую отношение между эквивалентными сигналами, особенно возникновение и превращение последовательностей сигналов (на основе химических и физических законов, символов в уравнениях и уравнений реакций);

2) *семантическую функцию*, посредством которой отображается значение сигналов, их содержание и таким образом устанавливается однозначная связь с характеризующим объектом;

3) *прагматическую функцию*, выражающую связь между сигналами и людьми, которые воспринимают эти сигналы. Разные потребители информации, заключенной в определенных сигналах, могут придавать ей разное значение.

Таким образом, первоначально сигналы являются лишь потенциальными носителями информации, а актуальными становятся только при выполнении перечисленных условий.

Так, сигналы, заложенные в какой-либо данной пробе, первоначально не распознаются наблюдателем. Их необходимо перевести в сигналы такого вида, чтобы они удовлетворяли синтаксическим, семантическим и прагматическим требованиям. Это происходит, если проводить анализ способом, дающим распознаваемые и поддающиеся оценке сигналы, позволяющие вывести однозначное суждение о пробе.

Источником информации при аналитическом процессе служит проба. Ее сигналы подразделяют на значимые, мешающие и шумовые; первые, если это необходимо, подвергают усилению. Эта ступень анализа осуществляется при подготовке пробы, в частности, путем растворения, маскировки, концентрирования, а также операций разделения.

Затем сигналы на основе принятых правил и инструкций переводят в кодированную форму. В аналитике это осуществляется на основе выбранного метода аналитического измерения и жидется на соответствующих законах природы. Результатом этой операции являются измеренные величины, которые на стадии декодирования переводят в знаки определенного смысла, например, в химические символы, структурные параметры или числовые значения о содержании.

Аналитический процесс состоит из равноценных последовательных ступеней, с помощью которых получают информацию об объекте исследования и его свойствах в рамках поставленной задачи. При этом важную роль играют такие понятия как *принцип анализа*, *метод анализа* и *способ выполнения анализа*.

Принцип анализа характеризуется использованием определенных явлений природы для получения аналитической информации. Он выражает взаимодействия, которым следует подвергнуть пробу, чтобы получить аналитические данные. В рамках аналитического процесса принцип анализа обуславливает способ *измерения*, а в информационной цепочке — *кодирование* (см. рис. 1.9), коли-

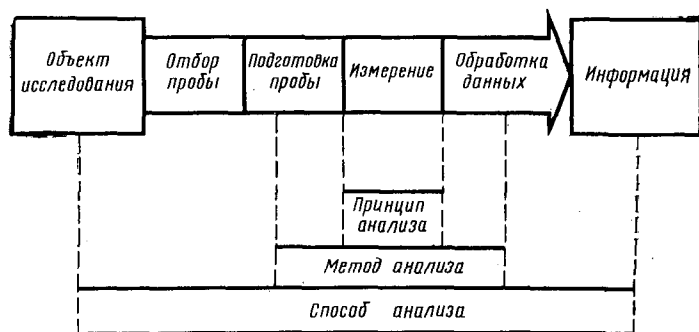


Рис. 1.10. Наглядное представление понятий «принцип анализа», «метод анализа» и «способ анализа».

чественно описывающее принцип анализа при помощи законов природы, лежащих в его основе. Различные практические возможности для осуществления требуемых взаимодействий уже не относятся к принципу анализа, а являются объектом метода анализа или даже способов его выполнения.

Метод анализа — это стратегия получения оптимальной информации об объекте исследования на основе данного принципа анализа. Метод анализа, следовательно, предписывает ход анализа в общих чертах, без частных, т. е. характерные моменты подготовки пробы, измерения и обработки результатов, а в связи с энергетическими взаимодействиями и форму подводимой к пробе энергии.

Способ выполнения анализа (методика) определяет ход анализа во всех подробностях [13, 14]. Он представляет собой *рабочую пропись*, содержащую ряд однозначных предписаний относительно

- 1) отбора пробы и ее количественных пределов;
- 2) подготовки пробы, включая необходимые реактивы, вспомогательные вещества и аппаратуру;
- 3) порядка измерений и особенно предписаний о всей используемой аппаратуре и переменных параметрах измерения (например, температуры, напряжения, напряженности поля, длин волн);
- 4) градуировочных аналитических функций и принципов градуировки;
- 5) области применения (рабочей области и интервала содержания);
- 6) селективности или специфичности;
- 7) систематических и случайных погрешностей;
- 8) значений холостых определений и пределов обнаружения;
- 9) затрат времени и в случае необходимости также стоимости выполнения анализа.

Таким образом, способ выполнения анализа включает сумму всех тактических шагов в рамках определенного метода анализа.

На рис. 1.10 наглядно представлено соотношение понятий принципа, метода и способа анализа и их роль в аналитическом процессе. С философской точки зрения эти понятия воплощают категории общего, особенного и отдельного.

1.3. СТАДИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Присущие объекту исследования сигналы в ходе аналитического процесса подвергаются многообразным превращениям, притом частично намеренным, а частично и неконтролируемым, вносящим искажения в процесс. Преднамеренные превращения касаются формы (превращение статических сигналов в динамические и наоборот) или величины сигнала (отбор, усиление). Искажения в ходе выполнения анализа могут происходить на основе систематических ошибок, деформирующих сигналы или функции сигналов, и случайных, вносящих «шумы» (см. 1.3.4.3, а также рис. 1.11).

Стадии аналитического процесса — отбор пробы, подготовка пробы, измерение и обработка результатов — являются равнозначными звеньями цепи, каждое из которых несет в себе объективные и субъективные источники ненадежности.

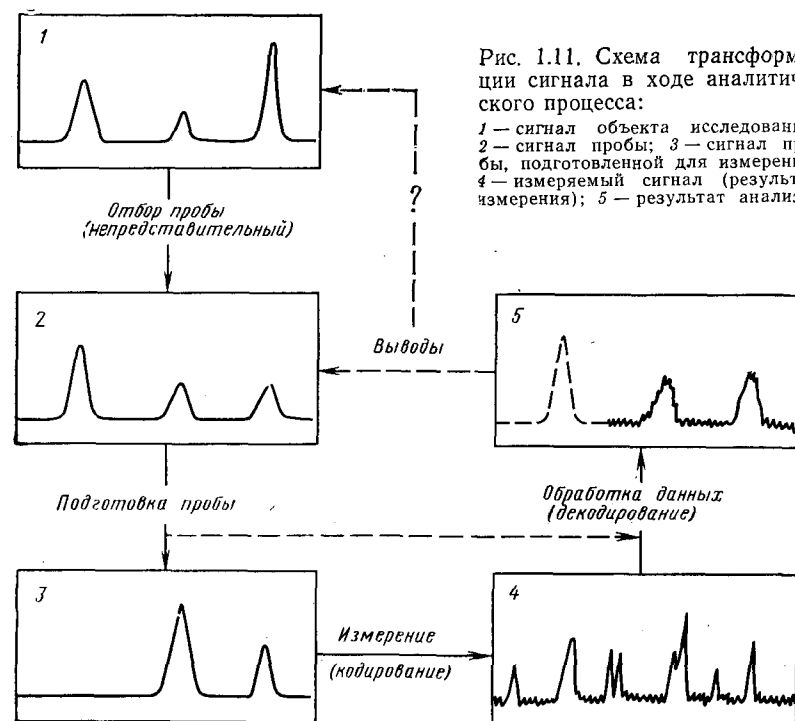


Рис. 1.11. Схема трансформации сигнала в ходе аналитического процесса:

1 — сигнал объекта исследования; 2 — сигнал пробы; 3 — сигнал пробы, подготовленной для измерения; 4 — измеряемый сигнал (результат измерения); 5 — результат анализа.

1.3.1. ОТБОР ПРОБЫ

Основное требование к отбору пробы гласит: проба должна быть достаточно *представительной* относительно объекта исследования. Информация, получаемая от пробы, должна быть математически точным отражением информации, заложенной в объекте исследования. Строго говоря, это требование выполнимо лишь тогда, когда анализу подвергают весь исследуемый материал. Во всех остальных случаях, т. е. почти всегда, как правило, мы имеем дело с большей или меньшей степенью приближения к этому основному условию.

Таким образом, в рамках аналитического процесса отбор пробы приобретает особое значение и в известной мере является его большим местом. Из рис. 1.11 очевидно, что даже при весьма тщательной аналитической работе результат анализа допускает выводы только об информации от пробы. А эти выводы согласуются с объективной действительностью лишь настолько, насколько правильно и компетентно был произведен отбор пробы.

В принципе эти же рассуждения приложимы к приготовлению в необходимых случаях *градуировочных и стандартных проб*, представляющих собой как бы идеальные объекты.

При наличии гомогенных объектов исследования (это относится, как правило, к газообразным и жидким материалам) отбор пробы не представляет затруднений (табл. 1.2).

Твердые вещества чаще всего оказываются неоднородными. Для определения *общего состава* (общий, или валовой, анализ) необходимой предпосылкой является *гомогенизация* механическим путем или путем растворения. При этом необходимо помнить, что обусловленная отбором пробы погрешность выбранного способа анализа уменьшается с уменьшением размера частиц материала и с увеличением размера пробы [16]. Поэтому микроаналитические методы валового анализа предъявляют особенно высокие требования к гомогенности пробы и, кроме того, делают возможным контроль гомогенности с помощью распределительного анализа.

Для решения вопроса о природе, составе и долях отдельных

Таблица 1.2. Особенности отбора проб газов и жидкостей

	Определение размера пробы	Отбор пробы
Газы и жидкости с высоким давлением пара	Измерение объема	Посредством замкнутых систем 1. Конденсация в ловушках 2. Вакуумированные колбы 3. Бюретки с соответствующей запорной жидкостью
Гетерогенные жидкие системы	Измерение объема или определение массы	1. После гомогенизации — механическим путем — путем изменения температуры 2. Посредством разделения фаз

компонентов в твердых материалах требуется *разделение* фаз, перевод в растворимое состояние и т. д. (см. 1.3.2).

При аналитическом контроле процессов (динамический анализ) из потока материала отбирают пробы в различные моменты времени. Величина интервалов времени между отбором отдельных проб устанавливается в зависимости от требуемого потока информации, который должен соответствовать поставленной задаче (см. 1.4.3).

Непрерывный отвод потока пробы от общего потока материала в данном процессе довольно широко распространен, но, как это теоретически и практически было установлено Кайзером [17] (см. также [15]), по сравнению с периодическим отбором он обладает рядом недостатков.

Общая погрешность каждого метода анализа почти в равной степени зависит от ошибок при отборе пробы и от ошибок измерения. И те и другие должны иметь одинаковый порядок, поскольку по экономическим соображениям нет смысла увеличивать точность метода измерения, пока не разработаны более точные методы отбора проб.

Оптимальный способ отбора пробы можно предусмотреть лишь при наиболее полном знании исследуемой системы и общей задачи исследования.

Для рутинных анализов в промышленности чаще всего существуют стандартизированные прописи (например, [18]) относительно отбора проб, их сокращения (гомогенизация и разделение), а также размера пробы.

Размер пробы ни в коем случае не является произвольно выбираемой величиной. В системе *количественных аналитических областей* [6] установлены три области, из которых при необходимости по двум определяют третью:

1) *рабочая область* $A = m_x$ — область абсолютных содержаний определяемого компонента x , в которой применим данный способ определения;

2) *область размеров пробы* $P = m_x + m_y$ — область количеств определяемого компонента x и матрицы y (главной составной части, вернее, суммы прочих составных частей);

3) *область относительных содержаний* определяемого компонента

$$G = \frac{m_x}{m_x + m_y} \cdot 100$$

Рекомендуемые буквенные обозначения областей и соответствующих им значений и единиц приведены в табл. 1.3. Наиболее употребительные способы выражения концентраций для области содержаний даны в табл. 1.4.

Из математической связи величин, характеризующих три области

$$P = \frac{A}{G} \cdot 100 \quad (1.4)$$

Таблица 1.3. Количественные аналитические области (по [6])

Рабочая область (г, мл или моль) Область размеров пробы (г или мл) Область относительных содержаний [% (масс., об. или мол.)]	Макроколичества		Милликоличества	Микроколичества
	Главные составные части	Побочные составные части	Милли-следы	Микро-следы
Числовые значения	10^3	10	1	10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6}
Краткие обозначения				м мкм

вытекает приведенное на рис. 1.12 графическое изображение. Из него можно оценить верхнюю и нижнюю границы размеров проб по рабочей области аналитического способа и соответствующей ему

Таблица 1.4. Способы выражения концентраций (содержание или концентрация компонента x в смешанной фазе $x+y$, где y — все прочие составные части, матрица или растворитель)

Концентрация	Определяющее уравнение	Единица
Массовый процент	$G = \frac{m_x}{m_x + m_y} \cdot 100$	% (масс.)
Объемный процент	$G = \frac{v_x}{v_{x+y}} \cdot 100$	% (об.)
Мольный процент	$G_{\text{мол}} = \frac{n_x}{n_x + n_y} \cdot 100$	% (мол.)
Молярность	$c_M = \frac{n_x}{v_{x+y}}$	моль/л, M
Нормальность	$c_N = \frac{n_x}{z \cdot v_{x+y}}$	экв/л
Моляльность	$c = \frac{1000 \cdot n_x}{m_y}$	моль/кг
Массовая концентрация	$c = \frac{m_x}{v_{x+y}}$	г/л
Мольная доля	$\gamma = \frac{n_x}{n_x + n_y}$	моль/моль = 1

Обозначения: m_i — масса в г; v_i — объем в л; n_i — число молей; z — зарядовое число.

Нано-количества	Пико-количества	Фемто-количества	Атто-количества	Область частиц
Нано-следы	Пико-следы	Фемто-следы	Атто-следы	
10^{-6} 10^{-7} 10^{-8} 10^{-9} 10^{-10} 10^{-11} 10^{-12} 10^{-13} 10^{-14} 10^{-15} 10^{-16} 10^{-17} 10^{-18}				
мкм	н	п	ф	а

области содержаний. Практически требуемые для анализа размеры проб часто оказываются значительно большими из-за необходимости проведения предварительных аналитических операций (растворение, сокращение пробы и т. д.) или из-за неоднородности

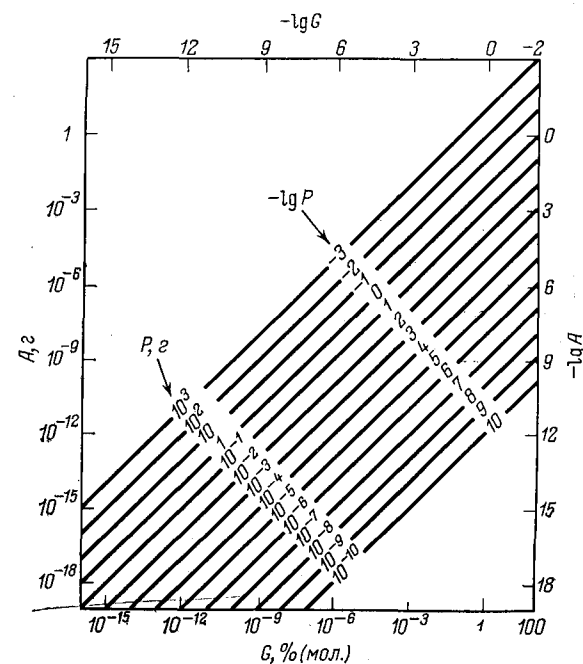


Рис. 1.12. Система количественных аналитических областей в логарифмической шкале (по [1, 6]):

A — рабочая область; G — область содержаний; P — область размеров пробы.

материала. Представление о количественных областях дает также информация о целесообразности применения определенного метода анализа для решения данной проблемы (примеры см. [6]).

Литература для углубленного изучения: [17—20].

1.3.2. ПОДГОТОВКА ПРОБ

Лишь очень немногие методы анализа допускают возможность исследования пробы без какой-либо предварительной подготовки, в исходном состоянии. Как правило, необходимо превращение пробы в форму, допускающую проведение измерений. Это соответствует превращению сигнала пробы в форму, поддающуюся кодированию.

Сказанное касается преимущественно агрегатного состояния пробы, которое должно соответствовать выбранному методу ана-

Таблица 1.5. Наиболее распространенные способы растворения и перевода

Способ	Растворение		Химическая	
	Растворитель	Растворяемое вещество	Соединение	
			Реагент	
I	Вода Спирты Кетоны Сложные эфиры Галогенуглеводороды Гетероциклические соединения Карбоновые кислоты Простые эфиры Ароматические углеводороды Алифатические углеводороды	Ионные соединения, полярные органические соединения ↑ ↓ Неполярные органические соединения	Минеральные кислоты HCl HNO ₃ H ₃ PO ₄ HF/H ₂ SO ₄ Основания NaOH NH ₃ ·aq Комплексообразователи NaCN KCN Щелочные полисульфиды	
II			Na ₂ CO ₃ KHSO ₄ , K ₂ S ₂ O ₇	
III				

лиза. Химические и электрохимические методы анализа, например, применимы почти исключительно к растворам.

В табл. 1.5 сопоставлены наиболее употребительные способы перевода пробы в растворенное состояние. Строго говоря, под термином *растворение* следует понимать только тот чистый случай, когда налицо процесс преодоления (в случае необходимости с помощью дополнительной тепловой энергии) энергии кристаллической решетки твердого тела энергией сольватации. Во всех других случаях твердое вещество переводится в растворимую форму путем химического воздействия. Некоторые из способов традиционно относятся к процессам растворения, а остальные обозначены в таблице как разложение. Целесообразно подразделить все эти способы на следующие группы:

I. Перевод в раствор (мокрый способ);

в пастворимое состояние

реакция		
ионов	Окисление—восстановление	
	Растворяемое вещество	Растворяемое вещество
Окислы Гидроксиды Карбонаты Силикаты Амфотерные оксиды Соединения благородных металлов Сульфиды	Минеральные кислоты HCl HNO ₃ Царская водка H ₂ SO ₄ HClO ₄ Zn+H ₂ SO ₄ (разбавл.)	Металлы Халкогениды Органические вещества (разрушение) Нерастворимые галогениды
Силикаты Сульфаты Бораты Труднорастворимые оксиды	Na ₂ CO ₃ —NaNO ₃ Na ₂ CO ₃ —Na ₂ O ₂ Na, K	Руды Шлаки Стали Органические вещества
	O ₂ Cl ₂ H ₂	Сульфиды Карбиды Органические вещества Платиновые металлы Мо- и W-минералы Соединения благородных металлов

II. Сплавление и перевод в раствор;

III. Перевод в растворимое состояние действием газов.

В пробах, исследуемых в твердом состоянии, часто имеют значение *кристаллическое состояние, однородность и качество поверхности*. Применение некоторых методов исследования тонкой структуры может, например, потребовать наличия монокристаллов, тогда как при использовании микроскопических методов требуются шлифованные или протравленные поверхности. Для эмиссионно-спектральных или электронно-зондовых исследований пробу следует перевести в электропроводящее состояние. Это можно осуществить напылением на поверхность пробы проводящих слоев или смешиванием измельченной в порошок пробы с порошком угля или какого-либо металла.

Вторая группа способов подготовки пробы направлена на исключение возможности *ложного кодирования*, которое может быть обусловлено наличием мешающих примесей z_i в пробе. Помехи при обнаружении или определении интересующего компонента z_a могут происходить из-за следующих факторов:

1) *блокирования* механизма измерения вследствие отсутствия, неполноты или искажения кодирования, происходящего из-за вмешательства конкурирующих механизмов воздействия других компонентов, причем степень блокировки зависит от количества мешающих компонентов;

2) *совместного определения* мешающих компонентов z_i вследствие одинаковости механизма измерения, а также одинакового кодирования.

Подобные искажения информации можно исключить введением операций предварительного *отделения*. Особыми случаями отделения являются обогащение и маскирование.

Способы обогащения заключаются в разделении составных частей, присутствующих в виде следов, и матрицы, но не преследуют цели полного отделения, а лишь существенного улучшения соответствующей области содержаний.

При *маскировании*, которое следует понимать как «*внутреннее отделение*», мешающие компоненты переводят в такую форму, которая исключает блокирование или совместное определение. Это осуществляется, главным образом, переводом в устойчивые комплексные соединения или в другую степень окисления. Маскирование можно также истолковать как блокирование мешающих конкурентных механизмов (в результате устраняется блокирование основного измерительного процесса).

Литература для углубленного изучения: [21—25].

1.3.3. ИЗМЕРЕНИЕ

Свойственные пробе сигналы обладают почти исключительно *статическим* характером. В ходе измерительного процесса, заключающегося в энергетическом или вещественном взаимодействии с

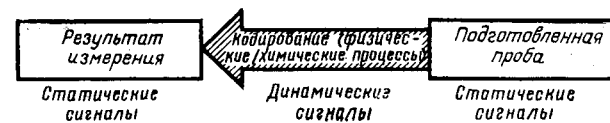


Рис. 1.13. Превращения сигналов в ходе измерительного процесса.

пробой, сигналы переводят в *динамические* самого разнообразного вида, например в электромагнитное излучение или поток элементарных частиц, химические реакции или фазовые превращения. В конце измерительного процесса сигналы вновь выступают в статической форме, в виде регистрограмм, фотографий или наборов чисел (рис. 1.13).

Принцип измерения характеризуется видом взаимодействия, которому подвергают пробу. В принципе различают *упругие* и *неупругие* взаимодействия.

1. *Упругие взаимодействия*. В этом случае аналитический интерес представляют исключительно упругие взаимодействия пробы с электромагнитным излучением или потоком элементарных частиц. Они характеризуются условием

$$\sum \Delta E_k = 0 \quad (1.5)$$

где E_k — кинетическая энергия.

В ходе взаимодействия излучение не претерпевает изменений энергии, а лишь меняет направление. Это изменение пространственной структуры излучения закономерно связано со структурой пробы.

Измеряемая величина ω является гониометрической, как правило, тригонометрической функцией распределения энергии, например, вида

$$\omega = f(\sin I_E) \quad (1.6)$$

где I_E — интенсивность.

В табл. 1.6 приведены принципы и методы анализа, основывающиеся на упругих взаимодействиях. В основе их лежат оптические явления, которые могут быть описаны с помощью *волновых свойств* излучения или частиц. Внутренняя энергия пробы и ее структурных единиц при упругих взаимодействиях не претерпевает изменений.

2. *Неупругие взаимодействия*. Значительно большая доля методов анализа основывается на неупругих взаимодействиях пробы с внешними источниками энергии. При этом происходит изменение и внутренней энергии пробы, и энергии внешней системы, т. е. имеем

$$\sum \Delta E_k = - \sum \Delta U \quad (1.7)$$

причем каждому изменению кинетической энергии E_k однозначно соответствует изменение потенциальной энергии U (рис. 1.14).

Таблица 1.6. Принципы и методы анализа, основанные на упругих взаимодействиях (волновых явлениях)

Форма энергии или род частиц	Принцип или метод анализа	Основное физическое явление, лежащее в основе метода				
		Пр	Д/И	Отр	Пол	Рс
Электрические волны	Диэлькометрия	■				
Средние волны	Рейфрактометрия	■	■			
	Микроскопия в видимом свете	■	■			
	Нефелометрия	■				■
Рентгеновское излучение	Тиндализм	■				■
	Поляриметрия	■			■	
	Дифракция рентгеновских лучей	■	■			■
Электроны	Дифракция электронов	■	■			■
	Электронная микроскопия ¹⁾	■	■			■
	Отражение ионов (обратное рассеяние)	■				■
Ионы	Ионная микроскопия ¹⁾	■				■
Нейтроны	Дифракция нейтронов	■	■			■

¹⁾ Эмиссионно-электронно-микроскопические методы и ионная микроскопия основаны на квазиупругих взаимодействиях.
Обозначения: Д/И — дифракция — интерференция; Отр — отражение; Пол — поляризация; Рс — рассеяние.

Величина ΔU и соответственно ΔE_k характеризуют природу составных частей пробы, сумма всех одинаковых квантов ΔE дает информацию о количестве каждой. Функции

$$w_z = f(z) = g(\Delta E) \quad (1.8)$$

$$w_y = F(y) = G(I_{\Delta E}) \quad (1.9)$$

выражают математическую связь между измеряемыми величинами w , соответствующими величинами энергии ΔE (ΔE_k или ΔU) и $I_{\Delta E}$ и аналитической информацией на основе какого-либо механизма взаимодействия.

Происходящее в ходе измерения кодирование мысленно можно разложить на два этапа:

- кодирование сигнала пробы в энергетический сигнал;
- кодирование последнего в измеряемую величину.

В каждом отдельном случае оба этапа описываются с помощью законов природы, лежащих в основе данного принципа анализа, а также закономерностей и правил, обусловленных аппаратным оформлением. Совместно они представляют собой измерительную или градуировочную функцию соответствующего метода анализа.

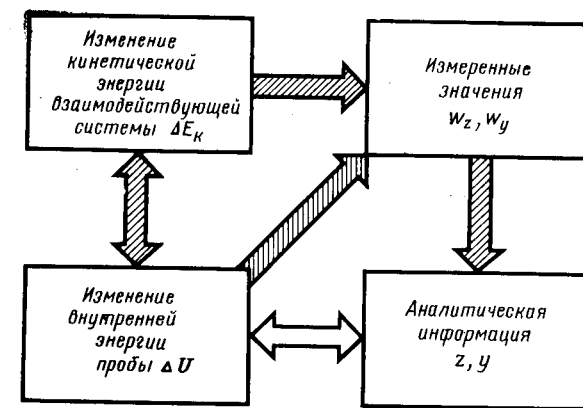


Рис. 1.14. Получение аналитической информации путем измерений на основе неупругих взаимодействий. (Заштрихованные стрелки — прямая, незаштрихованные — косвенная информация.)

Сопоставление принципов и методов анализа, основывающихся на неупругих взаимодействиях, и форм внутренней энергии веществ приведено в табл. 1.7.

1.3.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1.3.4.1. Функциональная обработка и градуирование

Аналитическую информацию z или y получают из сигналов w обращением измерительных функций (1.8) и (1.9):

$$z = \varphi(w_z) \quad (1.10)$$

$$y = \Phi(w_y) \quad (1.11)$$

Уравнения (1.10) и (1.11) носят название *аналитических функций*. Лишь в редких случаях они могут быть аргументно выражены математически. Это происходит лишь тогда, когда переменные связаны коэффициентами, которым можно приписать определенный химический или физический смысл. Последнее наблюдается для гравиметрических или титриметрических аналитических функций.

Обычно функциональная зависимость устанавливается *градуированием*. При этом для проб с известными значениями z или y экспериментально определяют значения величин w_z или w_y . С помощью интерполяции, а в некоторых случаях экстраполяции (см. способ градуировочных добавок) в условиях полного способа анализа (см. 1.2), пользуясь градуировочными данными, получают неизвестную аналитическую информацию.

Следует, заметить, что по существу в основе каждого метода анализа лежит градуирование. Даже так называемые «абсолют-

Т а б л и ц а 1.7. Формы внутренней энергии веществных систем и основанные на них методы анализа

Форма энергии	Вещественные системы				Агрегированные системы	Реакционные системы
	Элементарные частицы	Атомы, ионы	Молекулы			
Перенос (массы и заряда) Ядерная энергия Ядерный момент Уровни нуклонов Энергия связи ядра Энергия электронов Момент электрона Уровни электронов Энергия ионизации Энергия молекулы Энергия вращения Колебательная энергия Энергия диссоциации Энергия агрегации Ван-дер-Ваальсовы силы Энергия решетки Энергия реакции Химический потенциал Электрохимический потенциал	Методы обнаружения частиц	Масс-спектрокопия ЯМР-спектрокопия Спектрокопия Мессбауэра (ЯГР) Активационный анализ ЭПР-Спектрокопия Рентгеновская и электронная спектроскопия Атомная спектроскопия Спектрокопия в УФ-видимой и инфракрасных областях Микроволновая, ИК-спектрокопия и комбинационное рассеяние			(Методы разделения) Термический анализ	Химический анализ Электрохимический анализ

ные» методы, при которых данные анализа отличаются от измеренных величин только стехиометрическим коэффициентом

$$y = a \cdot w_y \quad (1.12)$$

как, например, в гравиметрии, или такие, в которых этот коэффициент $a=1$ (электрогравиметрия в случае осаждения металла), нуждаются в градуировке, во-первых, для определения этого коэффициента пропорциональности, во-вторых, для фиксирования таких условий работы, для которых только и пригодна данная аналитическая функция.

Разумеется, обладают преимуществом те методы анализа, которые не требуют повторного градуирования. Это преимущество особенно очевидно при анализе многокомпонентных систем. По Кайзеру [26], для определения n составных частей необходимы N_M градуировочных измерений и N_P градуировочных проб

$$N_M = n^2 (p-1)^n \quad (1.13)$$

$$N_P = n (p-1)^n \quad (1.14)$$

где p — число градуировочных точек на каждую градуировочную функцию, если не пользуются способом, высоко селективным по отношению к компонентам (см. 1.3.4.2). В последнем случае число необходимых градуировочных измерений уменьшается до $n(p-1)$.

Для изображения связи между данными измерений и результатами анализа пользуются преимущественно тремя способами.

1. *Табличное сопоставление* особенно употребительно при определении природы составных частей, для качественного элементного и структурного анализов. Известными примерами являются таблицы спектральных линий оптических или рентгеновских спектров, таблицы молекулярных спектров, а также схемы хода химического разделения.

2. *Графическое изображение* используют преимущественно для определения количеств составных частей главным образом при эмпирическом градуировании. При этом всегда стараются найти линейную функциональную зависимость между y и w_y , что при необходимости достигается путем математических преобразований первоначальных измерительных и аналитических функций (1.9) и (1.11), и нанесения графиков на логарифмическую бумагу.

3. *Функциональные уравнения* представляют собой наиболее объективный и притом наиболее сжатый вид изображения. В общем случае задача выразить уравнением эмпирически найденную зависимость требует применения *регрессионного анализа*, роль которого особенно значительна в случае нелинейных зависимостей.

1.3.4.2. Чувствительность способа анализа

Первая производная измерительной функции $F(y)$ выражает зависимость измеряемой величины от аналитически определяемой и

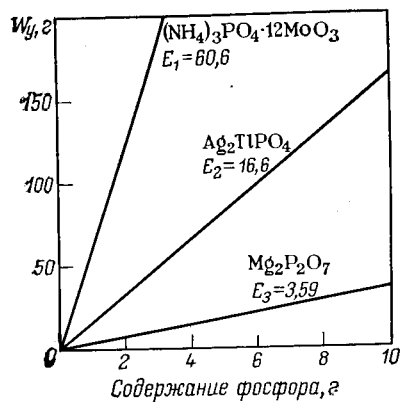


Рис. 1.15. Чувствительность различных гравиметрических способов определения фосфора.

называется чувствительностью E данного способа анализа:

$$E = F'(y) = dw_y/dy \quad (1.15)$$

При линейной градуировочной функции $w_y = ay + b$ чувствительностью будет наклон градуировочной прямой (рис. 1.15):

$$E = \Delta w_y / \Delta y = a \quad (1.16)$$

Для многокомпонентного анализа необходима система градуировочных функций, коэффициенты которых представляют собой *парциальные чувствительности*, характеризующие отклик отдельных измеряемых величин на изменения аналитических величин [26]:

$$\gamma_{ik} = \frac{\partial (w_y)_i}{\partial y_k} \quad (1.17)$$

Посредством этих коэффициентов могут быть выражены искажения измеряемых величин, вызываемые определенными компонентами пробы («матричный эффект», «эффект третьего компонента»).

Матрица парциальных чувствительностей, называемая по Кайзеру [26] также *градуировочной матрицей* данного способа анализа

$$(\gamma_{ik}) = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \dots & \gamma_{1n} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \dots & \gamma_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \gamma_{n1} & \gamma_{n2} & \dots & \gamma_{nn} \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

указывает не только меру чувствительности данного способа анализа для многокомпонентной системы, но и меру его *селективности* и *специфичности*.

Чувствительность способа определения для n -компонентной системы дается детерминантом матрицы (1.18):

$$E(n) = \det(\gamma_{ik}) \quad (1.19)$$

Способ анализа может быть назван *селективным*, когда все элементы матрицы (1.18), за исключением элементов главной диагонали γ_{ii} , обращаются в нуль. В этом случае каждый компонент должен быть определен независимо, наряду с другими. Разумеет-

ся, это условие выполняется тем лучше, чем выше *аналитическая разрешающая способность* данного метода анализа (см. 1.4.2).

Напротив, данный способ анализа является *специфическим* по отношению к данной составной части a , когда лишь один единственный элемент γ_{aa} матрицы отличен от нуля.

Данные Кайзером [26] выражения для селективности Ξ и специфичности Ψ_a

$$\Xi = \min_{i=1, \dots, n} \left(\frac{\gamma_{ii}}{\sum_{k=1}^n |\gamma_{ik}| - |\gamma_{ii}|} - 1 \right) \quad (1.20)$$

$$\Psi_a = \frac{|\gamma_{aa}|}{\sum_{k=1}^n |\gamma_{kk}| - |\gamma_{aa}|} - 1 \quad (1.21)$$

позволяют определить ту или иную степень селективности и специфичности. При очень высоких значениях Ξ и Ψ (теоретически при ∞) данный способ полностью селективен или специфичен, при малых значениях селективные или специфичные определения невозможны.

1.3.4.3. Статистическая оценка методов анализа

Измеряемые величины, а следовательно, и результаты анализа в той или иной степени неизбежно сопровождаются погрешностями. Следует различать два вида погрешностей:

- 1) *случайные погрешности*, величина которых определяет *воспроизводимость* данного способа;
- 2) *систематические погрешности*, наличие и величина которых характеризует *правильность* способа анализа, а следовательно, и его результатов.

Причиной случайных погрешностей оказываются искажения сигнала во время аналитического процесса. Полностью избежать их невозможно.

Систематические погрешности обуславливают стойкие отклонения результатов от истинных значений. Они вызываются постоянно действующими в одном направлении искажениями, которые в принципе распознаваемы и могут быть исключены.

Различие между систематическими и случайными погрешностями легко понять из рис. 1.16. Если истинное значение находится внутри доверительного интервала среднего значения \bar{y} , характеризующего случайные погрешности, полученный результат (μ_2) считают правильным; если истинное значение лежит за пределами этого интервала (μ_1), результат неверен.

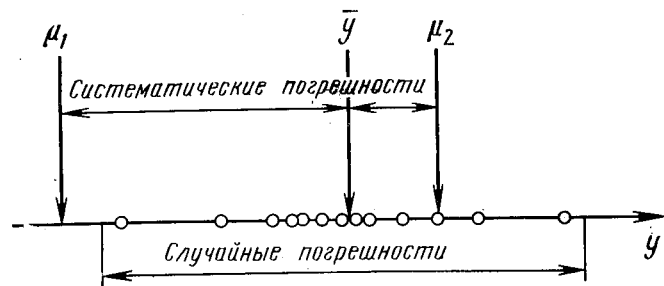


Рис. 1.16. Систематические и случайные погрешности (μ_1, μ_2 — истинные аналитические значения; \bar{y} — среднее из данных анализа).

Далеко не во всех случаях удается строго различить систематические и случайные погрешности. Это в особенности относится к переменным погрешностям, причина которых связана не только с самим способом анализа, но и с исследуемым веществом (например, с его неоднородностью).

1.3.4.3.1. Правильность способа и результатов анализа

Систематические погрешности могут встречаться на любом этапе аналитического процесса; в исключительных случаях они заранее обусловлены неверной постановкой задачи.

Существенными источниками ошибок могут быть отбор и подготовка проб. Систематически искажать результаты может состав пробы вследствие матричных эффектов. Устранение влияния матрицы с помощью уравнений (1.17) и (1.18) в принципе возможно, однако практически им редко пользуются. Наиболее частой причиной появления систематических ошибок оказывается неправильное градуирование на основе неподходящих градуировочных проб, несоответствие выбранного метода или недостаточная теоретическая обоснованность метода градуирования.

По влиянию, оказываемому на результаты анализа, различают следующие погрешности: 1) аддитивные (постоянные), 2) мультипликативные (линейно связанные с измеряемой величиной, пропорциональные) и 3) нелинейно связанные с измеряемой величиной.

Аддитивные погрешности искажают все измеряемые значения на одну и ту же величину, т. е. вместо истинного значения w_y получают неверное:

$$w'_y = w_y + b \quad (1.22)$$

Причиной аддитивных погрешностей может быть неучтенное значение холостого опыта. Графически они выражаются параллельным смещением градуировочной кривой (рис. 1.17).

Мультипликативные погрешности изменяют наклон градуировочной кривой, и вместо истинного значения w_y получают в качестве измеренного значения w'_y

$$w'_y = a w_y \quad (1.23)$$

Они могут быть обусловлены ошибками при градуировании, например неправильной установкой титра при титровании.

При наличии погрешностей, нелинейно связанных с измеряемой величиной, также вместо истинного значения получают ложное:

$$w'_y = w_y^k \quad (1.24)$$

В этом случае искажается не только направление, но и форма градуировочной кривой (см. рис. 1.17). К подобному искажению результатов приводит, например, использование в эмиссионном спектральном анализе аналитических линий с самообращением.

Нередко упомянутые систематические погрешности встречаются одновременно, и их распознавание в каждом случае сводится к определению величин a , b и k . Наиболее достоверно это выполняется при измерении зависимости w'_y от истинного значения w_y с помощью эталонных проб точно известного состава.

Если в распоряжении аналитика таких эталонов нет, погрешности следует определять с помощью статистических методов. В простейших случаях часто удается, варьируя навески и градуировочные добавки, исключить неизвестное истинное значение w_y и рассчитать a , b и k (см. также [4, 28, 29]).

Поскольку неправильная аналитическая информация может повлечь за собой ошибочные научные, технические и экономические заключения с самыми разными последствиями, систематические ошибки следует выяснять и исправлять, а еще лучше — устранять их причины.

1.3.4.3.2. Воспроизводимость способов и результатов анализа

Измеряемые величины неизбежно подвергаются случайным колебаниям в силу законов природы, особенности техники измерений и субъективных причин, связанных с наблюдателем. Мерой разброса таких измерений служит *стандартное отклонение*.

Распределение вероятностей измеряемых значений в аналитике часто описывается гауссовой функцией (рис. 1.18). При наличии очень большого числа измеренных значений ($N \rightarrow \infty$) максимум кривой распределения соответствует среднему измеренному значению μ . Стандартное отклонение σ равно половине расстояния между точками перегиба кривой и характеризует форму кривой, а также меру разброса результатов измерения.

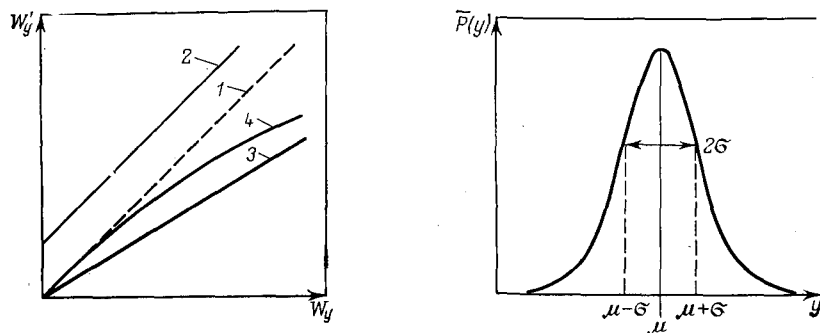


Рис. 1.17. Искажение градуировочных кривых систематическими погрешностями: 1 — истинная градуировочная кривая; 2 — аддитивные погрешности; 3 — мультипликативные погрешности; 4 — нелинейно связанные с измеряемой величиной погрешности.

Рис. 1.18. Гауссова кривая нормального распределения (геометрический смысл среднего значения и среднего отклонения $\mu = \lim_{N \rightarrow \infty} \bar{y}$).

Для ограниченного числа измерений, как это обычно бывает в аналитике, вместо μ и σ пользуются оценочными значениями \bar{y} и s :

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N} \quad (1.25)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{f}} \quad (1.26)$$

где $f = N - 1$ — число статистических степеней свободы.

Для расчета среднего значения следует исключить очевидно выпадающие значения измерений (их идентифицируют с помощью статистических проб, см., например [30]). Если измеряемые величины обнаруживают тенденцию к систематическому росту или уменьшению, расчет среднего значения по уравнению (1.25) тоже недопустим.

Стандартное отклонение s характеризует способ анализа в целом. Поэтому оно подвержено влиянию в различной степени всех этапов аналитического процесса и складывается по закону распространения ошибок из погрешностей при отборе пробы s_{PN} , погрешностей при подготовке пробы s_{PV} (обусловленных, например, операциями разделения) и погрешностей измерения s_M

$$s = \sqrt{s_{PN}^2 + s_{PV}^2 + s_M^2} \quad (1.27)$$

Стандартные отклонения часто относят к среднему значению измерений и приводят в форме *относительного стандартного откло-*

нения s_r (иногда обозначаемого также, как *коэффициент вариации* V):

$$s_r = s/\bar{y} \quad (1.28)$$

В общем случае способы анализа оптимальны в той области содержания, в которой и абсолютное стандартное отклонение, и коэффициент вариации имеют минимальные значения.

Если способ анализа, как правило, характеризуют стандартным отклонением, то результаты анализа — чаще всего доверительным интервалом среднего значения $\Delta \bar{y}$. Он ограничивает ту область, внутри которой можно встретить, при отсутствии систематических ошибок, истинное значение с заранее заданной статистической достоверностью P (чаще всего $P=0,95$):

$$\Delta \bar{y} = \frac{s \cdot t(P, f)}{\sqrt{N_i}} \quad (1.29)$$

где $t(P, f)$ — величина, зависящая от числа степеней свободы и заданной статистической достоверности (доверительной вероятности), которую находят из таблиц; N_i — число параллельных определений.

Помимо гауссового распределения в аналитике, особенно при определении следовых количеств, некоторую роль играет и логарифмическое нормальное распределение. Асимметрия этого распределения вносит две особенности:

1. Среднее значение μ лучше всего аппроксимируется среднегеометрическим измеренных значений

$$\bar{y}^{\circ} = \sqrt[N]{\prod y_i} \quad (1.30)$$

2. В результате логарифмического преобразования доверительный интервал оказывается несимметричным. Верхняя и нижняя его границы определяются выражением

$$y_{0,u} = \bar{y}^{\circ} v \quad (1.31)$$

Кроме того, он характеризуется фактором погрешности v [29]

$$v = 10^{\pm s \cdot t(P, f) / \sqrt{N_i}}$$

или соответственно величиной

$$s_r^{\circ} = v - 1 \quad (1.32)$$

аналогичной относительному стандартному отклонению.

В публикациях аналитическую информацию всегда следует сообщать с указанием величин, характеризующих воспроизводимость определения. Например, информацию о содержании [в % (масс.)] для нормально распределенных результатов следует представлять в форме

$$(\bar{y} \pm \Delta \bar{y}) (s_r; P; N_i) \quad (1.33)$$

а для логарифмического *нормального* распределения результатов соответственно в форме

$$\hat{y}(\hat{s}_r; P; N_i) \quad (1.34)$$

Воспроизводимость различных результатов анализа и разных аналитических способов можно объективно сравнивать при помощи статистического метода испытания (испытания значимости). Два стандартных отклонения s_1 и s_2 проверяют при помощи так называемого *F*-теста на значимость различия, сравнивая отношение

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} (s_1 > s_2) \quad (1.35)$$

с табличным значением $F(P, f_1, f_2)$ при одинаковой статистической достоверности и соответственных степенях свободы. Значимое различие и в данном случае превосходит в точности одного способа над другим обнаруживается при $F > F(P=0,99; f_1, f_2)$.

Два средних значения y_1 и y_2 , полученных из N_1 и соответственно N_2 измерений, сравнивают, сопоставляя выражения для пробных величин $t(P, f)$ (*t*-критерий):

$$t = \frac{|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|}{s_d} \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}} \quad (1.36)$$

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (y_{1i} - \bar{y}_1)^2 + \sum (y_{2i} - \bar{y}_2)^2}{f}}$$

где $f = N_1 + N_2 - 2$.

Значимое различие обнаруживается, если $t > t(P=0,99; f)$.

Более подробно об этом см., например, [30, 31].

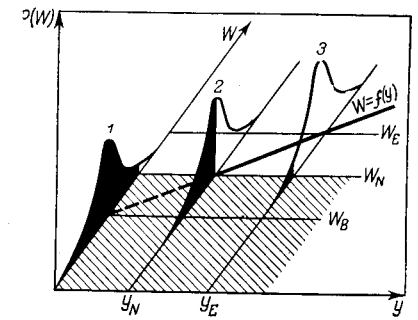
1.3.4.3. Пределы обнаружения и применимости метода

Наименьшее измеримое значение, получаемое при каком-либо способе анализа с достаточной статистической достоверностью, зависит, с одной стороны, от *чувствительности* этого способа, а с другой — от значения *холостого опыта* и его разброса, а также от разброса значений измеряемой величины σ_w . Это наглядно показано на рис. 1.19.

Значение, измеренное на *пределе обнаружения* w_N , указывает верхний предел уровня помех («шума») данного способа анализа. Этот предел должен превосходить значение холостого опыта по меньшей мере на трехкратное стандартное отклонение, чтобы значимо отличаться от него [4; 32]:

$$w_N = \bar{w}_B + 3\sigma_B \quad (1.37)$$

Рис. 1.19. Схематическое изображение соотношения порога чувствительности, предела применимости и холостого значения с его разбросом (1), данных измерения на пороге чувствительности (2) и на пределе применимости (3) (по [1.32]) (w_E — данные измерения на пределе применимости; w_N — данные измерений на пороге чувствительности; w_B — холостое значение).



Однако вследствие разброса значений холостых и измеряемых величин аналитические данные у порога обнаружения лишь в 50% случаев дают измерительные сигналы, тогда как другую половину следует рассматривать как холостое значение, так как половина плоскости, ограниченной гауссовой кривой 2 (рис. 1.19), находится в пределах заштрихованной области шумов.

Измеренное значение лишь тогда отличается от порогового значения верхнего предельного уровня с достаточно высокой достоверностью ($P=0,998$), когда

$$w_E = w_N + 3\sigma_w \quad (1.38)$$

При $\sigma_w \approx \sigma_B$ получим

$$w_E = \bar{w}_B + 6\sigma_B \quad (1.39)$$

где w_E обозначает измеряемое значение.

В случае линейных градуировочных функций $w = ay + b$ [$a=E$, $w_B = -b$; см. уравнение (1.16)] получаем для $y_E = \varphi(w_E)$

$$y_E = 6\sigma_B/E \quad (1.40)$$

По Эрлиху [32], величину y_E (для данных о концентрациях чаще всего \bar{c}_E) называют *пределом применимости данного способа анализа*. Согласно уравнению (1.40), он зависит не от холостого значения, а от его разброса и от величины, обратной чувствительности.

Введенному Кайзером и Шпеккером [13, 27] понятию *разрешающей способности* соответствует оценочное значение границы применимости некоего идеализированного способа анализа, при котором пренебрегают внешними мешающими факторами. С помощью разрешающей способности характеризуют *принципы анализа*.

В противоположность этому, определенные выше статистические параметры характеризуют *способ анализа*. Они позволяют оценить его точность и чувствительность. Полная оценка эффективности данного способа в сравнении с другими способами ана-

лиза требует оценки и других величин, таких как селективность, возможность проведения микроисследований, затраты времени и стоимость. Подобная полная оценка возможна при помощи теории информации.

Литература для углубленного изучения: [26—32].

1.4. ИНФОРМАЦИОННО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Теория информации определяет понятие *информации* на основе теории вероятности как меру неопределенности наступления событий. Информацию составляет не какое-либо высказывание само по себе, а лишь устраняемая им неопределенность. Это обстоятельство может быть количественно описано уравнением Шэннона, в котором вводится понятие *количества (объема) информации H* как меры информации:

$$H = \sum_{i=1}^m p_i \lg(1/p_i); \quad [H] = \text{бит} \quad (1.41)$$

Здесь p_i — вероятность наступления определенных состояний, или просто определенных событий, причем

$$\sum_{i=1}^m p_i = 1 \quad (1.42)$$

Применение двонного логарифма ($\lg a = \log_2 a = 3,32 \cdot \lg a$) позволяет выразить объем информации в битах (binary digit — бит).

Если некоторое событие E ожидается с полной достоверностью ($p_E \rightarrow 1$), объем информации равен нулю. И напротив, он достигает максимума, когда все m состояний равновероятны. При $p_i = 1/m$ *максимальный объем информации* оказывается равным

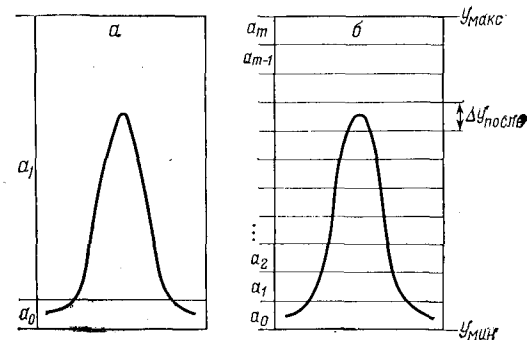
$$H_{\max} = \lg m \quad (1.43)$$

Это положение действительно для всех систем, поставляющих информацию, а следовательно, и для аналитического процесса.

1.4.1. ОБЪЕМ ИНФОРМАЦИИ В АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛАХ

В соответствии с уравнениями (1.41) и (1.43) понятие объема информации всегда относится к любому аналитическому сигналу, следовательно, к любому среднему аналитическому результату. При исследовании пробы на содержание составной части z_i могут иметь место два состояния (рис. 1.20а): a_0 — неоявление определенного события (отсутствие z_i) и a_1 — наступление события (наличие z_i).

Рис. 1.20. Возможные состояния m аналитического сигнала при качественном (а) и количественном (б) анализах.



В аналитике такими событиями являются химические реакции с их характерными отличительными признаками, как, например, появление осадка, выделение газа, перемена окраски, а также скачкообразные изменения электрических или термических величин, появление электромагнитного излучения или частиц определенной энергии, распознаваемых по почернению фотографических слоев или по разности потенциалов.

Очевидно, что в указанных событиях содержится и дальнейшая информация, а именно, о массе продуктов реакции, интенсивности окрашивания или потемнения фотослоя, о разности потенциалов и т. д.

Состояния $a_1 \dots a_m$, рассматриваемые в качественном анализе лишь вообще, без учета их структуры (рис. 1.20б), составляют основу *количественных определений*. Число состояний m , которые можно различить в количественном способе, вытекает из соотношения областей, в которых находится измеряемая величина с определенной вероятностью до анализа ($\Delta y_{до}$) и соответственно после него ($\Delta y_{после}$)

$$m = \frac{\Delta y_{до}}{\Delta y_{после}} \quad (1.44)$$

При этом $\Delta y_{до}$ соответствует рабочей области способа

$$\Delta y_{до} = y_{\max} - y_{\min} \quad (1.45)$$

а $\Delta y_{после}$ — среднему доверительному интервалу измеряемой величины

$$\Delta y_{после} = 2\Delta \bar{y} = 2s \cdot t(P, f) / \sqrt{N_i} \quad (1.46)$$

Это можно наглядно пояснить на двух примерах из качественного и количественного анализа. При исследовании на определенную составную часть, наличие и отсутствие которой равновероятны, по уравнению (1.43) получим объем информации $H_{\max} = \lg 2 = 1$ бит. Напротив, для случая, когда наличие на основании предварительной информации ожидается с 90%-ной вероятностью по уравнению (1.41) получаем существенно меньший объем информации, а именно, $H = 0,9 \lg 1,11 + 0,1 \lg 10 = 0,467$ бит (см. также рис. 1.22, с. 48).

При количественных определениях нередко случается, что о содержании некоторой составной части в пробе никаких предварительных данных нет, т. е. любые значения в области концентраций от 0 до 100% имеют равную вероятность. При доверительном интервале $\Delta y = \pm 0,25\%$ для соответствующего аналитического сигнала получим $m = 100/2 \cdot 0,25 = 200$ различных значений, и отсюда объемом информации $H_{\text{макс}} = 1 \text{ d } 200 = 7,64$ бит. При наличии предварительной информации область ожидания определенного значения сужается и тем самым уменьшается и объем информации. Если, например, концентрация некоторой составной части ожидается в области 10—15% с вероятностью 0,95, при той же точности, что и выше, получим $H = 0,95 \text{ d } 10 + 0,05 \text{ d } 190 = 3,54$ бит.

Это обстоятельство необходимо иметь в виду и при повторении анализов; причем результат первичного анализа следует рассматривать аналогично приведенным выше примерам как предварительную информацию, сужающую область ожидания измеряемого значения. Объем информации повторных анализов рассчитывают по уравнениям (1.43) и (1.44), и в этом случае $\Delta y_{\text{до}}$ представляет собой неопределенность измеряемых значений перед повторением, т. е. доверительный интервал результатов первичного анализа, а $\Delta y_{\text{после}}$ — доверительный интервал при повторном анализе. Это же справедливо и для дальнейших повторных анализов.

Так как доверительные интервалы становятся все более узкими, объем новой информации становится все меньшим и перестает в конце концов оправдывать издержки. Отношение m стремится к 1, а H к нулю, причем на основании статистических критериев H может даже стать отрицательным ($\Delta y_{\text{до}} < \Delta y_{\text{после}}$), а неопределенность, следовательно, станет не меньшей, а большей.

1.4.2. ОБЪЕМ ИНФОРМАЦИИ ПРИ МНОГОМЕРНОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

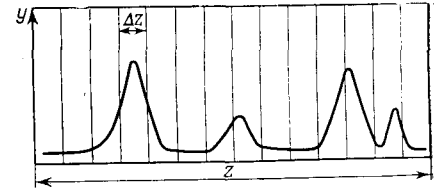
Объем информации всегда относится только к одному аналитическому сигналу. В аналитике, однако, чаще всего имеют дело с несколькими сигналами, соответствующими, как правило, различным составным частям. В этом случае для характеристики передаваемой информации применяют понятие количества полезной информации M . Тогда для n независимых друг от друга сигналов имеем

$$M = \sum_{i=1}^n H_i \quad (1.47)$$

При одинаковой воспроизводимости и равной вероятности наступления определенных состояний m уравнение (1.47) переходит в

$$M = n \cdot H_{\text{макс}} = n \text{ d } m \quad (1.48)$$

Рис. 1.21. Наглядное представление аналитической разрешающей способности N (z — область регистрации сигналов; Δz — полуширина сигнала).



Уравнения (1.47) и (1.48) неприменимы к такой информации, сигналы или последовательности сигналов которой зависят друг от друга, что наблюдается, например, при химическом разделении компонентов (см. также [39]).

При двухмерных регистрирующих методах анализа, особенно при использовании физических принципов анализа, число наблюдаемых без помех сигналов (N) характеризуется областью регистрации $z = z_{\text{макс}} - z_{\text{мин}}$ и разрешающей способностью. Как правило, два сигнала можно различить тогда, когда они отстоят друг от друга по меньшей мере на расстояние суммы их полуширин Δz (рис. 1.21).

В этом смысле понятие разрешающей способности, первоначально употреблявшееся лишь в спектроскопических методах, может быть приложено и ко всем другим методам анализа. Вместо разностей длин волн могут фигурировать, например, разности потенциалов в полярографии, разности произведений растворимости в гравиметрии или разности значений рН при титровании. Введенное понятие аналитической разрешающей способности [33] указывает также, сколько однозначно различающихся ступеней должна содержать область регистрации:

$$N = z/\Delta z \quad (1.49)$$

Для идентификации или для определения n составных частей, каждой из которых соответствует один сигнал, должно быть $N \geq n$. Для некоторых методов анализа N вообще оказывается значительно больше, чем необходимо. Для того чтобы, например, открыть 80 обнаруживаемых спектрально элементов, необходимо, как следует из уравнения (1.48), $M = 80 \text{ d } 2 = 80$ бит; для одновременного количественного определения всех этих элементов необходимо $M = 80 \cdot \text{d } 100 = 530$ бит. В действительности же при применении для оптического спектрального анализа кварцевого спектрографа среднего разрешения

$$N = (500 - 210) \text{ нм} / 0,05 \text{ нм} = 5800$$

потенциальное количество информации

$$M_p = N \text{ d } m \quad (1.50)$$

достигает, следовательно, $5800 \text{ d } 100 = 38\,500$ бит. Разность

$$R = M_p - M \quad (1.51)$$

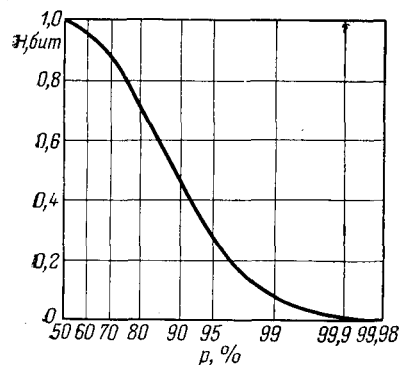


Рис. 1.22. Прирост информации как функция вероятности, например, наличия определенного элемента в пробе.

в теории информации носит название *избыточной информации*. Следовательно, большая часть потенциального количества информации в спектроскопических методах анализа, в особенности, в атомном спектральном анализе и в масс-спектропии, является бесполезным балластом; хотя для того, чтобы исключить ошибки, известный избыток информации безусловно полезен, тысячи спектральных линий для этого совершенно не требуются.

На рис. 1.22 показано падение прироста информации с ростом достоверности наличия некоторого данного элемента. После того, например, как при начальной полной неизвестности ($p=0,5$; $\rightarrow 1$ бит) появление сигнала элемента повышает вероятность его наличия до 90%, при положительном втором сигнале прирост информации составляет только 0,47 бит. Последующий положительный сигнал (при заданном $p=0,99$) дает дополнительную информацию всего лишь в 0,1 бит. Высокая информационная избыточность некоторых методов анализа при аналитической работе часто еще недостаточно принимается во внимание.

Сопоставление порядков величин потенциального и практически полезного количеств информации ряда методов анализа при полном (обзорном) анализе приведено в табл. 1.8.

Таблица 1.8. Потенциальное (M_p) и полезное (M) количество информации для различных методов анализа (по [37])

Метод анализа	M_p , бит	M , бит
Капельный анализ	1	1
Гравиметрия	—	50
Титриметрия	100	40
Эмиссионный спектральный анализ		
Дифракционные спектрометры	2 000 000	600
Призмённые спектрометры	40 000	600
Квантометры	600	600
Спектрофотометрия в УФ- и видимой областях		
Дифракционные спектрометры	1000	100
Спектрометры со светофильтрами	400	40
ИК-спектроскопия	10 000	100
Масс-спектроскопия	2 000 000	2000
Рентгеновская спектроскопия	50 000	600
Квантометры	600	600
Микрозонды	300	35
Полярграфия	800	80

При определении аналитических величин в зависимости от места взятия пробы (*локально-распределительный анализ*) или от времени (*динамический анализ*) количество информации возрастает пропорционально *геометрической разрешающей способности* A и соответственно *временной разрешающей способности* θ :

$$M_p = A\theta N \lg m \quad (1.52)$$

При этом θ указывает, сколько отличных друг от друга промежутков времени Δt в процессе, протекающем в течение времени t , целесообразны с аналитической точки зрения:

$$\theta = \frac{t}{\Delta t} \quad (1.53)$$

тогда как для A целесообразно различать [43]:

$$\begin{aligned} \text{линейную разрешающую способность } A_L &= L/\Delta L \\ \text{поверхностную разрешающую способность } A_F &= F/\Delta F \\ \text{объемную разрешающую способность } A_V &= V/\Delta V \end{aligned} \quad (1.54)$$

где ΔL , ΔF и ΔV — исследуемые элементы протяженности, площади и объема.

Из трех указанных характеристик в настоящее время наиболее употребительна A_F .

В табл. 1.9 и 1.10 приведены данные о разрешающей способности пространственно- или время-дифференцирующих методов анализа. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что при возрастании A или θ точность способа, как правило, уменьшается, так что в методах с высокой геометрической или временной разрешающей способностью нередко можно получить лишь полуколичественные результаты.

Этот факт соответствует *соотношению неопределенности* между величинами ΔF или (ΔV , Δt , Δz) и Δy и тем самым также между A , θ , N и m для некоторого данного метода анализа [44—46].

Таблица 1.9. Геометрическая разрешающая способность различных методов анализа

Метод анализа	A_F (отнесено к $F=1 \text{ см}^2$)
Масс-спектрометрия твердых тел	10^4 — 10^6
Лазерный микроспектральный анализ	10^4 — 10^5
Авторадиография	10^6 — 10^8
Электронно-лучевой микроанализ	10^8 — 10^8
Масс-спектрометрия вторичных ионов	10^8 — 10^8
	10^{11} — 10^{13*}
Электронная микроскопия	10^{10} — 10^{14}

* A_V , отнесено к $V=0,1 \text{ см}^3$.

Таблица 1.10. Временная разрешающая способность некоторых методов анализа (см. гл. 1 [40], гл. 4 [44])

Метод анализа	θ (отнесено к $t=1$ с)
Эмиссионная оптическая спектрография	10^{-4} — 10^{-2}
Эмиссионная оптическая спектрометрия	10^{-2} —1
Атомно-абсорбционная спектрофотометрия	$\left. \begin{array}{l} \text{а) классическая} \\ \text{б) проточная} \end{array} \right\}$ 10^{-2} —1 10^{-1} — 10^3
УФ- и видимая спектрофотометрия	
Скоростная спектроскопия	10 — 10^5
Импульсная спектроскопия	10^3 — 10^7
Сверхскоростная спектроскопия комбинационного рассеяния	10^6 — 10^8
Сверхскоростная электронная спектроскопия (абсорбционные и люминесцентные методы)	10^7 — 10^{12}
Рефрактометрия	$\left. \begin{array}{l} \text{а) классическая} \\ \text{б) проточная} \end{array} \right\}$ 10^{-2} —1 10^{-1} — 10^3
Диэлькометрия	
Кондуктометрия	
Оптико-акустическая спектроскопия	10^4 — 10^9
Диэлектрическое поглощение	10^5 — 10^9

Количество информации M_p характеризует способ анализа в целом, причем его значение определяется точностью ($m \sim 1/\Delta y$), селективностью ($\sim N$), геометрической разрешающей способностью (A) и временной разрешающей способностью (θ), а также областью применимости ($m \sim \Delta y_{до}$) данного метода анализа.

1.4.3. ЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕНТАБЕЛЬНОСТЬ СПОСОБОВ АНАЛИЗА

Передаваемое в единицу времени количество информации обозначается как *поток информации*:

$$J = \frac{dM}{dt} \approx \frac{\Delta M}{\Delta t}; \quad [J] = \text{бит/с} \quad (1.55)$$

То обстоятельство, что поток информации, особенно при анализах, основанных на физических принципах, редко остается постоянным в течение всего времени анализа, вынуждает применять ряд аппаратных приемов с целью поддержания постоянства потока информации (например, автоматическое изменение скорости записи в спектрографах; см. [47]).

Поток информации характеризует емкость *динамических* приемников информации (импульсных счетчиков, фотоумножителей и т. п.). *Статические* приемники информации и информационно-накопительные системы (фотопластинки, магнитные накопители) в

свою очередь характеризуются *информационной емкостью* (накопительной способностью, плотностью накопления):

$$\begin{aligned} C_V &= M_p/V; & [C_V] &= \text{бит/см}^3 \\ \text{или} & & & \\ C_F &= M_p/F; & [C_F] &= \text{бит/см}^2 \end{aligned} \quad (1.56)$$

где V и F — объем и площадь накопителя.

Количество информации, отнесенное ко времени выполнения анализа t_A , характеризует *эффективность* данного способа анализа

$$L = M/t_A; \quad [L] = \text{бит/с} \quad (1.57)$$

При постоянном потоке J становится равным L и тогда

$$L = \frac{1}{t_A} \int_0^{t_A} J dt \quad (1.58)$$

С учетом потенциального количества информации для *эффективности* какого-либо данного способа анализа L_p из уравнений (1.52) и (1.57) получаем

$$L_p = \frac{M_p}{t_A} = \frac{A\theta N}{t_A} \text{Id } m \quad (1.59)$$

При помощи эффективности можно оценить и сравнить различные способы анализа. Кроме того, благодаря оценке эффективности L_p , требуемой для решения определенной задачи, можно обеспечить выбор экономически выгодного способа анализа. Пригодной для сравнения величиной является *степень эффективности*:

$$\varepsilon = \frac{L_p}{L_A} = \frac{M_p t_A}{M_A t_p} = \frac{t_A A_p \theta_p N_p \text{Id } m_p}{t_p A_A \theta_A N_A \text{Id } m_A} \quad (1.60)$$

где индекс A обозначает характеристический параметр данного способа анализа, а индекс P — требующуюся для решения данной конкретной задачи величину.

Вводя частные коэффициенты

$$\begin{aligned} \varepsilon_t &= t_A/t_p \text{ для времени выполнения анализа,} \\ \varepsilon_A &= A_p/A_A \text{ для геометрической разрешающей способности,} \\ \varepsilon_\theta &= \theta_p/\theta_A \text{ для требуемой временной разрешающей способности,} \\ \varepsilon_N &= N_p/N_A \text{ для аналитической разрешающей способности,} \\ \varepsilon_m &= \text{Id } m_p/\text{Id } m_A \text{ для точности} \end{aligned}$$

получим следующий вид уравнения (1.60)

$$\varepsilon = \varepsilon_t \varepsilon_A \varepsilon_\theta \varepsilon_N \varepsilon_m \quad (1.60a)$$

Для решения некоторой аналитической задачи необходимо, чтобы $\varepsilon \leq 1$ и все частные коэффициенты $\varepsilon_i \leq 1$, в противном слу-

чае проблема этим способом быть решена не может. В случае $\varepsilon \ll 1$ применение соответствующего способа экономически невыгодно, и следует применить другой.

Подобные случаи могут появиться, например, при использовании высокоселективных способов для определения лишь одной находящейся в растворе составной части или при применении локальных распределительных методов, таких как электронно-лучевой микроанализ или лазерный микроспектральный анализ, для определения общего состава какой-либо пробы. При этом к экономической нецелесообразности добавляется еще и опасность того, что полученные таким образом результаты окажутся неверными.

Наконец, при всесторонней оценке способа анализа немалую роль играет и стоимость. Целесообразно относить стоимость анализа к полученному объему информации [41]:

$$K = P/M; \quad [K] = \text{денежная единица/бит} \quad (1.61)$$

Стоимость P складывается из всех действительных затрат (амортизация аппаратуры, стоимость материалов, энергии, заработная плата и т. д.; см., например, [3]).

Отношение

$$R = \varepsilon/K; \quad [R] = \text{бит/денежная единица} \quad (1.62)$$

выражает *рентабельность* R данного способа анализа для решения конкретной задачи.

Литература для углубленного изучения: [33—39; 42, 43].

ЛИТЕРАТУРА

1. Szabadvary F. — Geschichte der analytischen Chemie. Budapest, 1966.
2. Ostwald W. — Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Leipzig, 1894, S. V.
3. Gottschalk G. — Zukunftsaspekte der Analytik. Moderne Grundlagen und Ziele. Z. analyt. Chem., 258 (1972) 1.
4. Autorenkollektiv: Analytikum. Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen. Leipzig, 1971.
5. Arbeitskreis «Automation in der Analyse»: Systemtheorie in der Analytik I. Definitionen und Interpretationen systemtheoretischer Grundbegriffe. Z. analyt. Chem., 256 (1971) 257.
6. Arbeitskreis «Automation in der Analyse»: Systemtheorie in der Analytik II. System der analytischen Mengenbereiche. Z. analyt. Chem., 261 (1972) 1.
7. Kientz H. — Moderne Analytik. Angew. Chem., 81 (1969) 723.
8. Kaiser H. — Quantitation in Elemental Analysis. Analytic. Chem., 42 (1970) № 2, 24 A; № 4, 26 A.
9. Zettler H. — Welche Anforderungen stellt eine moderne Produktionssteuerung an die Analytik? Z. Erzbergbau Metallhüttenwes., 22 (1969) 188.
10. Steger E. — Spektroskopische Methoden zur Aufklärung der Molekülstruktur. Jenaer Rdsch., 16 (1971) 3.
11. Barton D. H. R. — Die Prinzipien der Konformationsanalyse. Angew. Chem., 82 (1970) 828.
12. Ugi I., Marquarding D., Klusacek H., Gokel G., Gillespie P. — Chemie und logische Strukturen. Angew. Chem., 82 (1970) 741.

13. Kaiser H., Specker H. — Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren. Z. analyt. Chem., 149 (1956) 46.
14. Gottschalk G. — Einführung in die Grundlagen der chemischen Materialprüfung. Stuttgart, 1966, S. 92.
15. Zettler H. — Material- und Signalfuß. Z. analyt. Chem., 245 (1969) 1.
16. Baule B., Benedetti-Pichler A. — Zur Probenahme an körnigen Materialien. Z. analyt. Chem., 74 (1928) 442.
17. Kaiser R. — Probleme der automatischen Probenahme (in der organischen Chemie). Z. analyt. Chem., 222 (1966) 128.
18. Analyse der Metalle. Bd. 3: Probenahme. Hrsg. vom Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhüttenleute und Berleute und des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956.
19. Tomlinson R. C., Sampling, in: Wison C. L. and Wilson D. W. (Ed.): Comprehensive Analytical Chemistry, Bd. I A. Amsterdam, 1959, S. 36.
20. Walton W. W., Hoffmann J. W. — Principles and Methods of Sampling; in: Kolthoff I. M. and Elving P. T. (Ed.): Treatise on Analytical Chemistry, Bd. I/1. New York, 1959, S. 67.
21. Tschöpel P. — Probleme und Methoden der mikroanalytischen Elementbestimmung. Probenvorbereitung, Aufschuß und Trennung. Chem. Lab. Betr., 23 (1972) 433.
22. Irving H. — Separation and Preconcentration. Z. analyt. Chem., 263 (1973) 264.
23. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Bd. 2: Verfahrenstechnik I (Grundoperationen). Weinheim/Bergstr., 1972.
24. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Bd. 2/1: Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden im Laboratorium. München. Berlin, 1961.
25. Houben-Weyl — Methoden der organischen Chemie. Bd. I: Allgemeine Laboratoriumspraxis, Teil 1: Materialkunde, Methoden zur Stofftrennung; hrsg. von E. Müller. Stuttgart, 1958.
26. Kaiser H. — Zur Definition von Selektivität, Spezifität und Empfindlichkeit von Analysenmethoden. Z. analyt. Chem., 260 (1972) 252.
27. Specker H. — Probleme und Möglichkeiten der modernen Spurenanalyse. Angew. Chem., 80 (1968) 297.
28. Kaiser R. — Systematische Fehler in der Analyse. Z. analyt. Chem., 256 (1971) 1.
29. Autorenkollektiv: Spurenanalyse in hochschmelzenden Metallen. Leipzig, 1970, S. 16.
30. Doerffel K. — Statistik in der analytischen Chemie. Leipzig, 1966.
31. Doerffel K. — Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen. Z. analyt. Chem., 185 (1962) 1.
32. Ehrlich G. — Entwicklung und gegenwärtiger Stand der Bemühungen um eine objektive Charakterisierung des Nachweisvermögens analytischer Verfahren. Wiss. Z. Techn. Hochsch. Leuna — Merseburg, 11 (1969) 22.
33. Doerffel K., Hildebrandt W. — Beurteilung von Analysenverfahren unter Einsatz der Informationstheorie. Wiss. Z. Techn. Hochsch. Leuna — Merseburg, 11 (1969) 30.
34. Kaiser H. — Aufgabe und Möglichkeiten der Informationsverarbeitung auf dem Gebiete der Spektrochemie. Proc. XIV. Colloqu. Spectrosc. Internat. Debrecen, 1967, A. 3, 77.
35. Eckschlager K. — Theory of Information as Applied to Analytical Chemistry. Collect. Czech. Chem. Commun., 36 (1971) 3016; 37 (1972) 137; 1486; 38 (1973) 1330.
36. Danzer K. — Zu einigen informationstheoretischen Aspekten der Analytik. Z. Chem., 13 (1973) 20.
37. Danzer K. — Die Informationsmenge als Kenngröße zweidimensionaler analytischer Aussagen. Z. Chem., 13 (1973) 69.
38. Doerffel K. — Informationsoptimierung analytisch-chemischer Verfahren. Chem. Techn., 24 (1973) 94.

39. Danzer K. — Ermittlung der Informationsmenge qualitativer Analysengänge. Z. Chem., 13 (1973) 229.
40. Wagner K., Fröhlich P., Rudakoff G. — Moderne Methoden zur Untersuchung der Kinetik schneller Reaktionen unter besonderer Berücksichtigung von Relaxationsverfahren. Mitt. — bl. Chem. Ges. DDR, 20 (1973) 105.
41. Liteanu C., Crisan I. A. — Über die Bewertung der chemischen Analysenverfahren. Rev. Roum. Chim., 12 (1967) 1475.
42. Leeman F. A. — Selection of an Optimum Analytical Technique for Process Control. Analytic. Chem., 43 (1971) № 11, 36 A.
43. Danzer K. — Informationstheoretische Charakterisierung von Verteilungsanalysen. Z. Chem., 14 (1974) 73.
44. Danzer K. — Kennzeichnung des Leistungsvermögens und des rentablen Einsatzes von Analysenverfahren mit Hilfe der Informationstheorie. Z. Chem., 15 (1975) 326.
45. Luft K. F. — Anwendung des ultraroten Spektrums in der chemischen Industrie. Angew. Chem., B 19 (1947) 2.
46. Eckhardt W. — Spektraluntersuchungen im Gebiet um 1 mm Wellenlänge — Ein Vergleichsmaß für optisch-spektroskopische Systeme. Z. Physik, 159 (1960) 405.
47. Seifert G. — Elektronische Datenverarbeitung in der Chemie. Auswertung analytischer Messungen und Steuerung analytischer Verfahren. Z. Chem., 11 (1971) 161.
48. Weißmantel C., Lenk R., Forker W., Ludloff R., Hoppe J. (Hrsg.) — Kleine Enzyklopädie Atom — Struktur der Materie. Leipzig, 1970.

ГЛАВА 2

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Для аналитического измерительного процесса требуется соответствующим образом подготовленные к измерению пробы (как по структуре, так и по составу). Некоторые компоненты, которые могут мешать измерениям вследствие блокировки или совместного определения (см. 1.3.2), должны быть удалены.

В основном следует различать разделение *однофазных систем* путем перевода их в многофазные системы и разделение *многофазных систем* (табл. 2.1). В последнем случае речь идет об основных химико-аналитических или технологических операциях, которые нас не должны интересовать. Они нередко примыкают к первоначальным операциям собственно аналитического разделения.

Аналитическое разделение осуществляется иногда на основе *превращения веществ*, а в других случаях — без превращения, на основе *кинетического* или *термодинамического равновесия*.

Критерии и процессы, играющие роль в разделении компонентов, не могут быть строго разграничены; нередко они перекрываются и действуют одновременно, так что предлагаемая ниже классификация не свободна от некоторого произвола.

2.1. РАЗДЕЛЕНИЕ НА ОСНОВЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЕЩЕСТВ

Операции разделения, основывающиеся на превращениях веществ, применяют преимущественно к смесям неорганических веществ. Речь идет здесь главным образом о химических и электрохимических процессах, в основе которых лежат те же закономерности, что и у соответствующих принципов анализа. Поэтому мы ограничимся лишь беглым рассмотрением их.

2.1.1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Химическое разделение в узком смысле слова означает разделение при помощи реакций осаждения или выделения газов. Оно основывается на различной *растворимости* определенных соединений, преимущественно в водных системах (см. 3.1.1).

Т а б л и ц а 2.1. Обзор принципов и методов аналитического разделения одно- (а) и многофазных (б) систем

а. Разделение с превращением веществ		Разделение без превращения веществ на основе			
химическое	электрохимическое	массы, размера и формы частиц	заряда частиц	давления пара	распределения
Осаждение	Электролиз	Молекулярная седиментация	Электрофорез	Перегонка	Экстракция
Осаждение на коллаторе	Внутренний электролиз	Ультрацентрифугирование	Электродиализ	Испарение	Газовая хроматография
Выделение газа	Амальгамирование	Диализ		Сушка	Жидкостная хроматография (колончатая, тонко-слоистая, на бумаге)
Ионный обмен		Термодиффузия		Кристаллизация	
		Молекулярные сита		Вымораживание	
		Гель-фильтрация		Зонная плавка	
		Гель-проникающая хроматография		Возгонка	
		Образование клатратов			
		Обратный осмос			

Продолжение табл. 2.1

б. Фазы		Разделение на основе		Продолжение табл. 2.1	
		размера и плотности частиц	электрических и магнитных свойств		
Твердая — твердая	Сортировка	Разделение потоков	Осаждение в электрическом поле	Возгонка	
Твердая — жидкая	Отсевание	Флотация	Осаждение в магнитном поле	Испарение	
Твердая — газообразная	Воздушная сепарация	Центрифугирование	Электрофильтрация	Обезгаживание	
Жидкая — жидкая	Фильтрование			Кристаллизация	
Жидкая — газообразная	Седиментация			Испарение	
	Отделение пыли				
	Разделение слоев				

Химическое разделение непосредственно связано с обнаружением и с количественным определением. Для катионов и анионов существуют схемы *систематического хода анализа*, выбор из которых определяется преимущественно поставленной аналитической задачей (гл. 1 [39]; гл. 2 [1—3]).

Следы элементов, как правило, не удастся отделить от главных составных частей осаждением. Возможный выход из положения заключается в *осаждении на коллекторе*, основанном на том, что осадки с развитой поверхностью адсорбируют собственные и посторонние ионы [4, 5]. Такие объемистые осадки, как $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$, количественно извлекают некоторые ионы, присутствующие в виде следов. Особенно удобно производить осаждение ионов металлов на органических осадках, поддающихся затем сожжению.

Особый случай химического осаждения представляет собой *маскирование*, которое можно рассматривать как внутреннее разделение. Мешающие составные части обычно переводят в комплексные соединения либо в другую степень окисления — окислением или восстановлением, и в этих формах они не искажают процесс аналитического измерения.

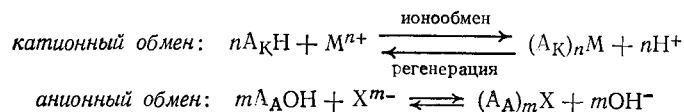
2.1.2. ИОННЫЙ ОБМЕН

Ионный обмен приводит к разделению благодаря ионным реакциям между двумя фазами — ионообменником и раствором пробы, обычно водным. Ионообменники представляют собой матрицу с боковыми группами А, содержащими способные к обмену катионы или анионы. Матрица представляет собой водонерастворимый, в большинстве случаев набухающий, сильно разветвленный полимер (табл. 2.2).

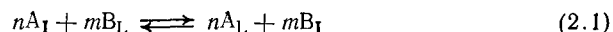
Т а б л и ц а 2.2. Некоторые важнейшие иониты

	Матрица	Боковая группа	Обменивающиеся ионы		Способ применения
			катионы	анионы	
Неорганические иониты	Алюмосиликаты (цеолиты, пермутиты)		Na^+		Колонка
Органические иониты	Апатиты			Cl^- , F^-	
	Фенопласты	$-\text{OH}$ $-\text{COOH}$ $-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{PO}(\text{OH})_2$	H^+ (Na^+)		Колонка Мембрана
	Аминопласты	$-\text{NH}_2$ $-\text{NHR}$ $-\text{NR}_2$		OH^- Cl^-	Порошок Жидкость
	Сульфированная целлюлоза	$-\text{SO}_3\text{H}$	H^+		Бумага

Ионный обмен может быть описан следующими реакциями:



Ионообменные равновесия подчиняются закону действия масс. Из-за высокой ионной силы на границе раздела фаз вместо константы равновесия (см. уравнение 3.2) всегда пользуются кажущейся константой равновесия K_c . Для реакции обмена ионов А и В имеем:



где индексы I и L соответствуют обменивающимся ионам в ионите и растворе соответственно.

Тогда

$$K_c = \frac{c_{A_L}^n \cdot c_{B_I}^m}{c_{A_I}^n \cdot c_{B_L}^m} \quad (2.2)$$

Нередко пользуются также фактором разделения $T_{A,B}$, равным

$$T_{A,B} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B}, \quad \text{где } \lambda_A = \frac{c_{A_I}}{c_{A_L}} \quad (2.3)$$

или коэффициентом селективности K_γ :

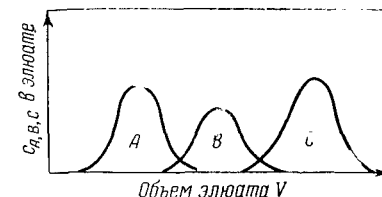
$$K_\gamma = \frac{\gamma_{A_L} \gamma_{B_I}}{\gamma_{A_I} \gamma_{B_L}}, \quad \text{где } \gamma_{A_L} = \frac{c_{A_L}^n}{(c_A^n + c_B^m)_L} \quad \text{и} \quad \gamma_{B_I} = \frac{c_{B_I}^m}{(c_A^n + c_B^m)_I} \quad (2.4)$$

В зависимости от природы боковых групп иониты могут функционировать неспецифично, селективно и специфично. Они пригодны и для разделения таких ионов, которые трудно разделить при помощи реакций химического осаждения (например, редкоземельные элементы). Катионы иногда удобно разделять на анионитах в форме анионных комплексов. С помощью ионообменных колонок удается провести даже очень трудные разделения, например, разделение аминокислот.

Так как ионный обмен — стехиометрическая реакция, по концентрации выделенных H^+ - или OH^- -ионов удобно при помощи титрования определять первоначальную концентрацию ионов металла. Иногда ионным обменом пользуются исключительно для этой цели, например, при определении общей жесткости воды.

Процесс, при котором несколько совместно осажденных на ионите ионов А, В, С последовательно во времени выделяют элюированием и тем самым подвергают их разделению, называют *ионо-*

Рис. 2.1. Разделение ионов с помощью ионообменной хроматографии.



обменной хроматографией (рис. 2.1). Селективность при этом может быть улучшена, если состав элюирующего растворителя изменяется во времени (*градиентное элюирование*).

Литература для углубленного изучения: [6—9].

2.1.3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

Электролитическое разделение (см. разд. 3.2, особенно 3.2.1 и 3.2.6) основывается на осаждении вещества электрическим током при регулируемом потенциале.

Практическое значение имеет, главным образом, катодное осаждение металлов; анодным осаждением, например, в форме оксидов (PbO_2), пользуются редко. Для возможно более полного осаждения электролизом необходимо выполнение следующих условий: 1) количественное восстановление осаждаемого металла, следовательно, протекание единственной электродной реакции; 2) образование прочно удерживаемых осадков или амальгам без включения посторонних ионов; 3) достаточно большая разность потенциалов осаждения разделяемых ионов.

Потенциал осаждения, определяемый зависящим от концентрации членом уравнения (3.33), в течение электролиза становится все более отрицательным, так что в конце концов может достичь значения потенциала осаждения других, менее благородных металлов, если последние присутствуют в достаточно высоких концентрациях. Для двухзарядных ионов, однако, уже при разности стандартных потенциалов $\Delta E_0 = 0,10$ В удается достичь разделения при мольном соотношении $1:10^{-3}$, и с каждым повышением этой разности на 0,03 В мольное соотношение возрастает на один порядок.

При электролитическом разделении, как и при химическом, возможно и количественное определение (см. 3.2.6, *Электрогравиметрия*).

К специальным методам электролитического разделения относится так называемый *внутренний электролиз* (*цементация*, разд. 3.2.6), при котором работают без внешней разности потенциалов, опуская вместо того в исследуемый раствор подходящий гальванический элемент («католит» в диафрагме). Кроме того, разность потенциалов можно изменять направленным образом путем образования комплексов или *амальгам*. В последнем случае

решающую роль играет особенно высокое *перенапряжение* η при осаждении на ртутном катоде (см. 3.2.1.2), изменяющее значение электродного потенциала относительно равновесного.

2.2. РАЗДЕЛЕНИЕ БЕЗ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

2.2.1. РАЗДЕЛЕНИЕ, ОСНОВАННОЕ НА КИНЕТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ

Кинетические свойства газов и жидкостей обусловлены хаотическим поступательным движением частиц. В идеальном состоянии для средней кинетической энергии \bar{E}_k газовых частиц массы m и со средней скоростью \bar{v} имеем:

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (2.5)$$

где k — константа Больцмана; T — абсолютная температура.

По *закону распределения* Максвелла, согласно которому при одинаковой температуре кинетические энергии поступательного движения двух газов равны, следует:

$$\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \quad (2.6)$$

На этом основана возможность их разделения путем: *трансфузии* (протекания через пористые тела под действием градиента давления или концентрации); *эффузии* (истечения из капилляров в вакуум) и *диффузии* (выравнивания концентраций под действием градиента концентраций).

Особым случаем является *термодиффузия*; разделение при ней протекает под влиянием температурного градиента. Этим способом могут быть разделены не только различные газы, но и смеси изотопов.

В жидкостях движению частиц противостоят силы трения, зависящие, главным образом, от формы и размера соответствующих частиц. Поэтому уравнения (2.5) и (2.6) становятся недействительными, но сохраняется пропорциональность

$$\bar{v} = f \left(\frac{kT}{m} \right) = f \left(\frac{RT}{m} \right) \quad (2.7)$$

На этом основаны разделения *седиментацией*, *ультрацентрифугированием* и *диализом*.

Седиментация описывается уравнением

$$M = \frac{RTs}{D} \quad (2.8)$$

где s — константа седиментации; D — коэффициент диффузии.

В то время как для седиментации крупных частиц достаточно силы тяжести, для осаждения менее крупных коллоидных частиц необходимо приложить дополнительное высокое ускорение b [$s = f(1/b)$], достигаемое в ультрацентрифугах (число оборотов до 100 000 мин⁻¹).

Под *диализом* понимают разделение частиц (преимущественно коллоидных от истинно растворенных), основанное на различии скоростей проникновения через мембраны. Количество диффундирующего вещества при этом пропорционально градиенту концентрации dc/dx . Для относительной скорости диализа двух веществ существует соотношение, аналогичное уравнению (2.6).

Если разделяемые частицы — ионы, процесс диффузии может быть ускорен наложением напряжения постоянного тока (*электродиализ*).

Диализ основывается на броуновском движении растворенных частиц и родствен *осмосу* — переносу вещества между двумя растворами с различной концентрацией через полупроницаемую мембрану, в результате которого происходит уменьшение разности концентраций. При этом возникает осмотическое давление π , пропорциональное концентрации:

$$\pi = cRT \quad (2.9)$$

Для разделения веществ можно пользоваться и обратным явлением, так называемым *обратным осмосом* [16, 17]. Прилагая внешнее давление $p > \pi$, вызывают движение молекул растворителя через мембрану. Раствор при этом становится более концентрированным, а по другую сторону мембраны скапливается чистый растворитель.

Разделение заряженных частиц, основанное на различной скорости перемещения их в электрическом поле, называют *электрофорезом*. Скорость перемещения v зависит от эффективного заряда q частиц, их размера и формы и от приложенной силы поля E :

$$v = qE/f \quad (2.10)$$

где f — коэффициент трения.

Нередко под *электрофорезом* понимают перемещение коллоидных частиц или макромолекул, в отличие от *ионофореза* — перемещения неорганических ионов малого размера. Электрофорез можно проводить как в свободном растворе, так и на носителях (силикагель, агаровый гель, Al_2O_3 , бумага) (рис. 2.2).

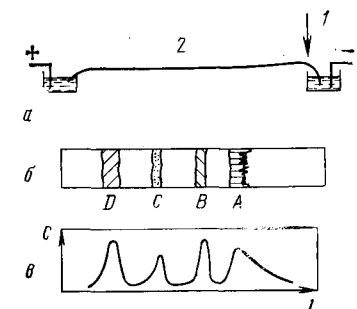


Рис. 2.2. Схема электрофоретического разделения на носителе (1 — старт; 2 — полоска бумаги или другого носителя; 3 — буферный раствор):

а — установка для электрофореза; б — полоска носителя (зоны разделенных веществ сделаны видимыми); в — кривая количественной оценки.

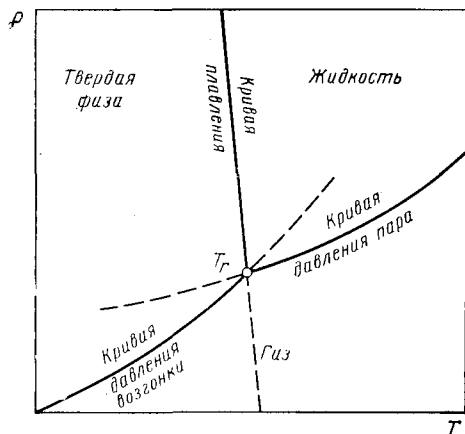


Рис. 2.3. Диаграмма состояния однокомпонентной системы (Тг — тройная точка).

Скорость перемещения обнаруживает сильную зависимость от степени диссоциации и тем самым от рН раствора. Если вследствие изменения рН происходит обращение знака заряда, направление перемещения также меняется на противоположное. Для каждого вещества существует изоэлектрическая точка, в которой подвижность частиц равна нулю.

На этом принципе основан весьма эффективный способ разделения — *изоэлектрическое фокусирование* [21], при котором разделение частиц (преимущественно белков) осуществляется с помощью постоянного градиента рН, когда значения рН различаются только на 0,02. Фокусирование можно проводить и другим способом, например, с помощью градиента плотности.

Главной областью применения электрофоретических разделений, которые можно использовать и для количественных определений, остается биохимический анализ, особенно белков, нуклеиновых кислот, ферментов и алкалоидов.

Литература для углубленного изучения: [10—20].

2.2.2. РАЗДЕЛЕНИЕ, ОСНОВАННОЕ НА ИЗМЕНЕНИИ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

Каждое чистое вещество обладает давлением паров, зависящим от температуры. Для двух сосуществующих фаз 1 и 2 по Клаузиусу — Клапейрону имеем:

$$\frac{dp}{dT_{1/2}} = \frac{\Delta H_{1/2}}{T_{1/2} (V_2 - V_1)} \quad (2.11)$$

где $\Delta H_{1/2}$ — мольная энтальпия перехода фазы 1 в фазу 2; $T_{1/2}$ — температура перехода; V_1, V_2 — мольные объемы фаз 1 и 2.

Графически эта зависимость представлена на p — T -диаграмме состояний (рис. 2.3).

Число сосуществующих фаз находим по правилу фаз Гиббса:

$$P = n + 2 - F \quad (2.12)$$

где P — число фаз; n — число компонентов системы; F — число степеней свободы (p, T, c).

Графики функций

$$p = f(\gamma_i)T \quad \text{и} \quad T = f(\gamma_i)p \quad (2.13)$$

[где γ_i — мольная доля (см. табл. 1.4)] называются *диаграммами состояний*.

2.2.2.1. Перегонка

Переход вещества из жидкого в газообразное состояние и последующая его конденсация в жидкой (реже в твердой) фазе называется *перегонкой* (дистилляцией).

Температуры кипения (точки кипения K_p) являются характерными для жидкостей константами, зависящими от давления. Для многокомпонентных систем (идеальных смесей) действителен закон Рауля, согласно которому парциальное давление p'_A компонента А пропорционально его мольной доле γ_A в жидкой фазе и давлению пара чистого компонента:

$$p'_A = \gamma_A p_A \quad (2.14)$$

Давление пара над многокомпонентной жидкой системой аддитивно складывается из парциальных давлений всех компонентов

$$p = \sum_{i=1}^k \gamma_i p_i \quad (2.15)$$

Следовательно, температуры кипения смесей или растворов зависят от их состава. Это положение иллюстрирует для идеальной двухкомпонентной системы рис. 2.4.

Для реальных систем уравнение (2.15) недействительно, и давления паров обнаруживают положительные или отрицательные

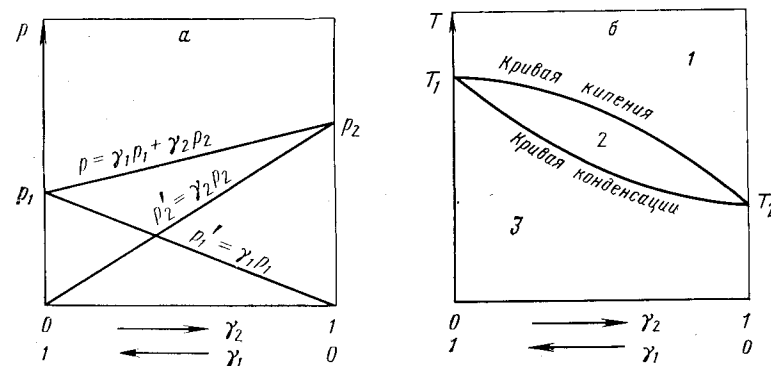


Рис. 2.4. Диаграммы давления пара (а) и температур кипения (б) бинарной идеальной смеси (случай применимости закона Рауля): 1 — пар; 2 — пар и жидкая фаза; 3 — смешанная жидкая фаза.

отклонения от прямолинейности. В то время как идеальные смеси полностью могут быть разделены перегонкой, отделение более летучего компонента из реальных смесей происходит только до достижения азеотропной точки соответствующего состава; остающаяся *азеотропная смесь* перегоняется без изменения состава.

О степени трудности разделения посредством перегонки, мерой которой служат разность температур кипения или соотношение давления пара разделяемых компонентов, можно судить по уравнению Релея:

$$\frac{\gamma_A^{(D)}}{1 - \gamma_A^{(D)}} = \alpha^n \frac{\gamma_A}{1 - \gamma_A} \quad (2.16)$$

где γ_A — мольная доля низкокипящего компонента в жидкости; $\gamma_A^{(D)}$ — мольная доля того же компонента в парах; $\alpha = p_A/p_B$ — относительная летучесть; n — число ступеней разделения.

Смеси компонентов со значительной разностью температур кипения можно разделить однократной перегонкой ($n=1$). Многократное повторение (как видно из уравнения (2.16), при этом достигается увеличение степени разделения) называется *фракционной перегонкой*.

Для систем из очень большого числа компонентов, температуры кипения которых к тому же мало различаются, нередко довольствуются разделением на фракции в определенных температурных пределах; такой прием обычно применяется для характеристики природных или промышленных многокомпонентных систем (нефть, продукты крекинга) — *дистилляционный анализ*.

Чувствительные к температуре высококипящие жидкости перегоняют под уменьшенным давлением (*перегонка в вакууме*). Подобного же эффекта достигают *перегонкой с паром* — носителем (чаще всего с водяным паром); согласно уравнению (2.15), при этом парциальное давление компонента уменьшается и понижается температура кипения.

Разделение смесей, кипящих в узких пределах, на отдельные фракции возможно только путем *ректификации* (противоточной перегонки). В колонне, располагаемой между испарителем и конденсатором, происходит частичный возврат конденсата и благодаря этому постоянный массо- и теплообмен между жидкостью и паром (рис. 2.5), причем пар обогащается более летучим компонентом.

Для характеристики разделяющего действия служит понятие «теоретической

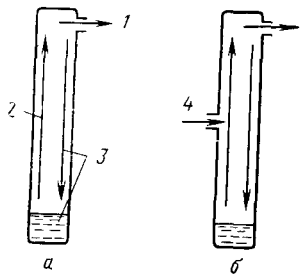


Рис. 2.5. Схема периодической (а) и непрерывной (б) ректификации:
1 — отвод дистиллята в конденсатор; 2 — пар; 3 — жидкость; 4 — подвод смеси.

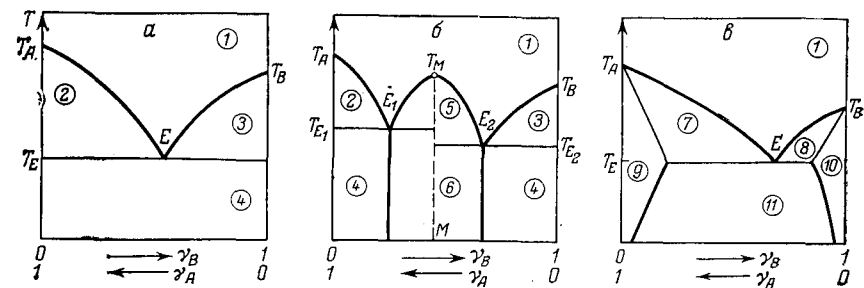


Рис. 2.6. Диаграммы плавкости бинарных систем (E — эвтектическая точка; T_E — температура плавления эвтектической смеси):

а — компоненты в твердом состоянии не смешиваются; б — образование стехиометрического соединения A_mB_n ; в — ограниченное образование смешанных кристаллов. 1 — расплав; 2 — расплав + кристаллы A; 3 — расплав и кристаллы B; 4 — кристаллы A и B; 5 — расплав и смешанные кристаллы; 6 — смешанные кристаллы и кристаллы A и B; 7 — расплав и смешанные кристаллы, обогащенные компонентом A; 8 — расплав и смешанные кристаллы, обогащенные компонентом B; 9 — смешанные кристаллы, обогащенные A; 10 — смешанные кристаллы, обогащенные B; 11 — смешанные кристаллы того и другого рода.

тарелки» (или ступени разделения) n_{th} . Оно соответствует идеальной единичной колонке, в которой полностью осуществляется термодинамическое равновесие между жидкостью и паром. Это же состояние имеет место при определенной высоте реальной колонны, называемой высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ); она связана с полной высотой колонны L соотношением

$$ВЭТТ = L/n_{th} \quad (2.17)$$

2.2.2.2. Кристаллизация

Картина, описывающая переходы между жидким и твердым состояниями в многокомпонентных системах, как правило, сложнее, нежели между жидким и газообразным. Из-за возможности образования смешанных кристаллов или промежуточных соединений разного состава, а также возможности существования нескольких твердых фаз одного и того же твердого вещества имеется большое число типов диаграмм состояния [27]. Разделение путем кристаллизации из расплава или из раствора оказывается возможным лишь тогда, когда система совсем не образует смешанных кристаллов или образует их лишь частично.

Из рис. 2.6 лишь вариант а пригоден для разделения компонентов A и B кристаллизацией; в варианте б пригодна лишь та область концентраций, в которой не образуются кристаллы A_mB_n . Вариант в может быть использован только для обогащения. Кристаллизация из растворов представляет собой особый случай, поскольку один из компонентов (растворитель) при нормальных условиях жидкий. Растворенные вещества в зависимости

от их растворимости l [см. уравнение (3.15)] и ее температурной зависимости dl/dT кристаллизуют:

вымораживанием (кристаллизация охлаждением) $dl/dT > 0$;
нагреванием раствора (кристаллизация испарением) $dl/dT < 0$

В особом случае, когда $dl/dT = 0$ или для веществ, чувствительных к температуре, пользуются специальными способами — кристаллизацией в вакууме или кристаллизацией распылением.

Постепенное перемещение узкой зоны плавления вдоль твердой пробы, взятой в форме столбика, называется *зонной плавкой*. Она соответствует многократной кристаллизации из расплава. При этом загрязнения или побочные составные части концентрируются в расплавленной зоне и переносятся в конец столбика (рис. 2.7).

В аналитике зонную плавку применяют: 1) для очистки веществ (*зонная очистка*); 2) для разделения бинарных смесей (*зонное фракционирование*); 3) для обогащения веществами, присутствующими в виде следов (*зонное обогащение*).

2.2.2.3. Возгонка

Перевод вещества из твердого в газообразное состояние и последующее осаждение его в твердой форме (минуя жидкую фазу) называется *возгонкой*. Разделение возгонкой можно проводить лишь тогда, когда для данных температуры и давления достигнута кривая давления возгонки (см. рис. 2.3) *одного* из разделяемых компонентов. Для этого нередко необходим вакуум или высокий вакуум.

К разделению возгонкой прибегают, как правило, если разделяемые компоненты трудно плавятся или трудно растворимы и поэтому не могут быть разделены перегонкой или кристаллизацией.

Литература для углубленного изучения: [21—31].

2.2.3. СПОСОБЫ РАЗДЕЛЕНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОМ И АДсорбЦИОННОМ РАВНОВЕСИЯХ

Согласно закону распределения Нернста, отношение концентраций растворенного вещества в двух соприкасающихся фазах А и В постоянно:

$$c_A/c_B = k \quad (2.18)$$

где k — коэффициент распределения.

Это соотношение и используется при разделении.

Адсорбцией называют накапливание газообразного или растворенного вещества на поверхности (чаще всего твердой) раз-

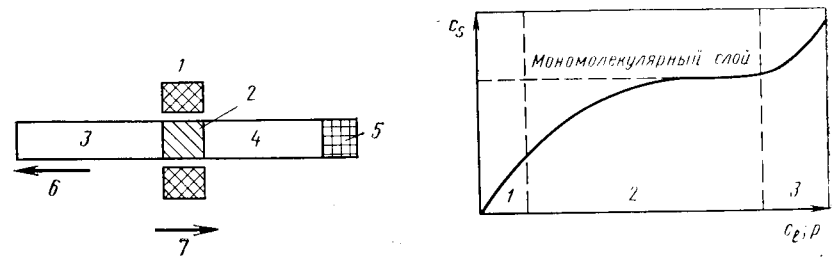


Рис. 2.7. Схема зонной плавки:

1 — нагреватель; 2 — зона плавления; 3 — очищенный материал; 4 — исходный материал; 5 — загрязнение; 6 и 7 — направления движения столбика и нагревателя соответственно.

Рис. 2.8. Изотерма адсорбции [разграничены области применимости уравнения Генри (1), $c_s = a c_1$, уравнений (2.20) и (2.21) (2) и уравнения (2.22) (3); c_s — концентрация на поверхности твердой фазы; c_1 — концентрация в жидкой фазе; p — давление газа].

дела фаз. Для избыточной концентрации Δc вещества на поверхности действительно уравнение Гиббса

$$\Delta c = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{p,T} \quad (2.19)$$

(где σ — поверхностное натяжение). Это уравнение относится в равной мере ко всем адсорбционным процессам, независимо от агрегатного состояния разделенных поверхностью фаз. Для аналитических целей, однако, имеют значение лишь адсорбционные равновесия на поверхности раздела твердая фаза — жидкость и твердая фаза — газ. На рис. 2.8 приведен типичный вид адсорбционной кривой при постоянной температуре. Реальные соотношения вследствие влияния сил взаимодействия между частицами адсорбата вплоть до покрытия поверхности адсорбента мономолекулярным слоем приближенно описываются эмпирическими уравнениями Фрейндлиха [20] и Лэнгмюра [21]:

$$c_s = a c_1^\beta \quad \text{или} \quad c_s = a' p^{\beta'} \quad (2.20)$$

$$c_s = \frac{b_1 c_1}{1 + b_2 c_1} \quad \text{или} \quad c_s = \frac{b'_1 p}{1 + b'_2 p} \quad (2.21)$$

где a , a' , b_1 , b_2 , b'_1 , b'_2 , β , β' — характерные для веществ постоянные, зависящие от температуры.

Для полимолекулярных слоев действительно уравнение Брунауэра — Эммета — Теллера:

$$v = \frac{v_m C p}{(p_0 - p) [1 + (C - 1) p/p_0]} \quad (2.22)$$

где v — объем газа, адсорбированный при давлении p ; v_m — объем газа, соответствующий мономолекулярному слою; C — постоянная, характерная для данного вещества; p_0 — давление пара адсорбируемого вещества.

В зависимости от природы сил взаимодействия между адсорбентом и адсорбируемым веществом следует различать физиче-

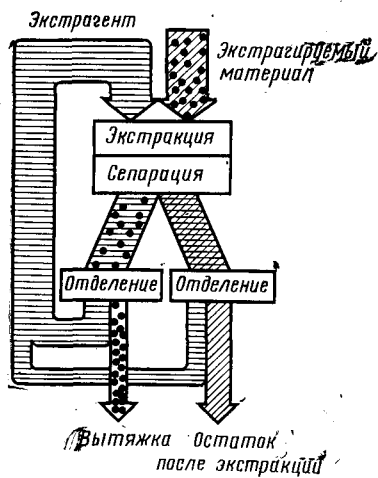


Рис. 2.9. Разделение экстракцией.

скую и химическую адсорбцию. Для физической адсорбции, определяемой слабыми силами ван-дер-Ваальса, характерна энтальпия адсорбции порядка 8—40 кДж/моль (2—10 ккал/моль); равновесие достигается без затруднений и является полностью обратимым. Напротив, при хемосорбции энтальпия составляет 80—600 кДж/моль (20—150 ккал/моль); необходима высокая энергия активации, так как установление равновесия сильно затруднено. Как правило, хемосорбция обратима не полностью. В отличие от физической адсорбции, хемосорбция нередко специфична или селективна. Не всегда удается строго разграничить процессы хемосорбции и ионного обмена (см. 2.1.2).

2.2.3.1. Экстракция

В основе разделения путем экстракции (рис. 2.9) лежит закон распределения Нернста (уравнение 2.18). В зависимости от характера подлежащей разделению исходной фазы различают экстракцию из твердого вещества и экстракцию из раствора (жидкостную).

Обогащение экстрагента E экстрагируемым компонентом A описывается уравнениями

$$c_{A,E} = kc_0 \left(\frac{1}{1 + kV_E/V_0} \right)^n \quad (2.23)$$

$$m_{A,E} = k \frac{V_E}{V_0} \left(\frac{1}{1 + kV_E/V_0} \right)^n$$

где c_0 — исходная концентрация; V_0 — исходный объем; V_E — объем экстрагента.

По аналогии с перегонкой различают однократную ($n=1$) и многократную ($n>1$) экстракцию. Как и при ректификации, экстракцию можно осуществить противотоком в батареях или колоннах, эффективность которых характеризуется числом теоретических тарелок (см. 2.2.2.1).

Экстракция широко применяется преимущественно для обогащения веществом, присутствующим в виде следов. Решающим для разделения является выбор экстрагента, который не должен смешиваться с исходной фазой и должен легко отделяться от нее, и от экстрагируемого вещества. В лабораторном масштабе жидкостную экстракцию чаще всего проводят в делительных воронках.

2.2.3.2. Хроматографические методы разделения

Под хроматографией понимают разделение веществ, основанное на их распределении между двумя фазами — подвижной и неподвижной, причем решающую роль, особенно для твердой неподвижной фазы, играет адсорбция на ее поверхности. Обзор хроматографических методов разделения в зависимости от характера подвижной и неподвижной фаз и принципа разделения приведен в табл. 2.3.

Хроматографическое разделение основывается на разной относительной скорости перемещения различных частиц вдоль пути разделения из-за различия взаимодействий с неподвижной фазой и, следовательно, различного времени удерживания на ней. Полная длина пути складывается из требуемых теоретических ступеней разделения (см. 2.2.2.1.; здесь — единиц, в которых полностью устанавливается адсорбционное или распределительное равновесие) и значения ВЭТТ.

Скорости перемещения веществ относят к скорости перемещения растворителя и обозначают R_f :

$$R_f = \frac{l_s}{l_L} \quad (0 < R_f < 1) \quad (2.24)$$

где l_s — расстояние, пройденное растворенным веществом от старта; l_L — расстояние, пройденное фронтом растворителя.

На рис. 2.10а для вещества A , например, значение R_f выразится отношением отрезков AS/LS . Значения R_f в каждом растворителе являются константами данного вещества. Определение их играет роль особенно при фронтальном проявлении, позволяющем при известных условиях делать качественные выводы.

Зоны, занятые отдельными компонентами, обнаруживают по их собственной окраске или окраске после опрыскивания цветными или флуоресцентными индикаторами, а также по поглощению УФ- или ИК-излучения.

Таблица 2.3. Классификация методов хроматографического разделения

Неподвижная фаза		Жидкая	Твердая
Доминирующий принцип разделения	Подвижная фаза	Распределение	Адсорбция
	газообразная	Распределительная газовая хроматография (газо-жидкостная, ГЖ)	Адсорбционная газовая хроматография (ГТ-хроматография)
Газовая хроматография	жидкая	Распределительная жидкостная хроматография (ЖЖ-хроматография)	Адсорбционная жидкостная хроматография (ЖТ-хроматография)
Жидкостная хроматография	хроматография		

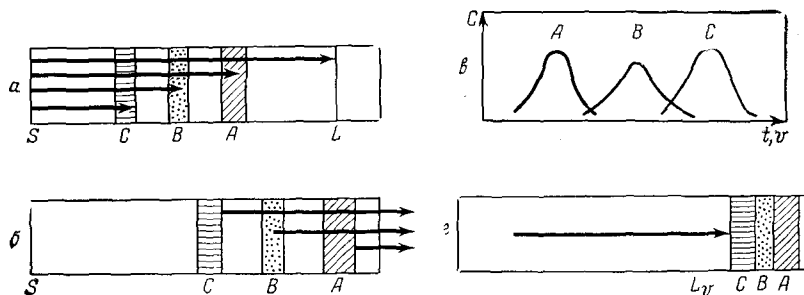


Рис. 2.10. Схема различных способов хроматографического проявления: а — фронтальное проявление; б — элюирование; в — внешняя хроматограмма к б; г — вытеснительное проявление.

Собственно разделение можно произвести, разрезая на соответствующие части твердую фазу (полоски бумаги, колонку адсорбента) или вымывая адсорбированные слои подходящим растворителем (элюирование), растворяющую способность которого в случае необходимости можно непрерывно изменять добавками (например, изменять рН или плотность — *градиентное элюирование*). *Селективное элюирование* осуществляют, применяя несколько растворителей. Элюирование — наиболее употребительный метод разделительной техники в хроматографии (рис. 2.10б). С ее помощью получают *проявленную хроматограмму*, в которой величинами, позволяющими судить о природе компонентов, являются *время удерживания* или *удерживаемый объем*, необходимые для того, чтобы элюировать соответствующее вещество из неподвижной фазы (рис. 2.10в).

При *вытеснительном проявлении* растворитель (вытесняющий агент) сорбируется сильнее, чем составные части смеси ($R'_f > 1$). Он движет их перед своим фронтом, и в концевой части неподвижной фазы образуются отграниченные друг от друга зоны компонентов (рис. 2.10г). Таким путем нередко добиваются лишь обогащения, так как количественное разделение требует специально го вытеснителя V ($R_{fA} > R_{fV} > R_{fB}$ и т. д.).

2.2.3.2.1. Жидкостная хроматография

Хроматографические методы с жидкой подвижной фазой на практике различают по форме и виду применяемой твердой стационарной фазы или твердого носителя для неподвижной жидкой фазы, а именно, *хроматография на колонке* (КХ); *хроматография в тонком слое* (тонкослойная (ТСХ); *хроматография на бумаге* (БХ), причем две последних можно рассматривать как особые двухмерные варианты трехмерной хроматографии на колонке («открытые колонки»). Одномерные варианты представлены *хроматографией на нитях* и *капиллярной хроматографией*.

Таблица 2.4. Вклад различных принципов разделения при использовании разных материалов в качестве неподвижной фазы или носителя в хроматографии

Неподвижная фаза или носитель	Принцип разделения					Форма применения
	Адсорбция	Распределение Растворимость	Просеивающее действие	Ионный обмен		
Оксид алюминия	■	■				КХ, ТСХ
Карбонат кальция	■	■				УХ, ТСХ
Активный уголь	■	■				КХ
Силикагель	■	■				КХ, ТСХ
Силикагель набухший	■	■				КХ, ТСХ
Целлюлоза	■	■				КХ
Крахмал	■	■				КХ, ТСХ
Пористое стекло	■	■				КХ
Хелатные комплексы	■	■				КХ, ТСХ
Полиамид, гель	■	■				КХ, ТСХ

■ Преобладающее участие
 ■ Незначительное участие

Сокращенные обозначения см. 2.2.3.2.1.

В основе разделения лежат сложные процессы, в которых совместно осуществляются несколько принципов разделения. В табл. 2.4 приведены наиболее употребительные в жидкостной хроматографии носители и адсорбенты. Способы, в основе которых заложен принцип просеивания, относятся к *гель-хроматографии* (*гель-проникающей хроматографии*), а при определенном размере пор — к способу *молекулярного отсеивания* (молекулярно-ситовой способ).

Если неподвижная фаза — твердая, обычно преобладает адсорбция; жидкую неподвижную фазу (воду, органические растворители) наносят на твердые носители, которые удерживают ее адсорбционно, частично при набухании. Вследствие этого и адсорбционные, и распределительные равновесия до известной степени всегда сосуществуют.

На хроматографических колонках обычно работают с макроколичествами. Общая схема прибора для хроматографии на колонке показана на рис. 2.11. Обнаружение различающихся фракций осуществляют специальными приборами, большей частью обычными способами — потенциметрическим, кондуктометриче-

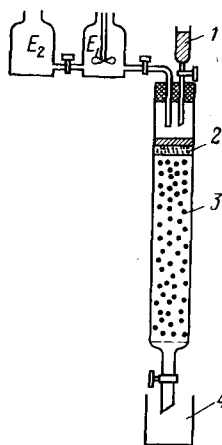


Рис. 2.11. Простейший прибор для хроматографии на колонке: (E_1 — элюент; E_2 — растворитель для создания градиента концентрации или pH):

1 — раствор; 2 — песок; 3 — неподвижная фаза (адсорбент) или твердый носитель жидкой неподвижной фазы; 4 — приемник.

ским, диэлькометрическим методом, рефрактометрией, поляриметрией, флуориметрией и, наконец, радиометрически.

Для разделения милли- и микроколичеств особенно удобна хроматография в тонком слое, так же как и ее разновидность — хроматография на тонком слое целлюлозы (на бумаге) или реже — на стеклянном волокне.

В обоих методах подлежащую исследованию пробу наносят микропипеткой на место старта. На рис. 2.12 показаны различные способы хроматографии на бумаге. Разделение можно сделать еще более эффективным, если выполнить второе разделение в направлении, перпендикулярном первоначальному, пользуясь другим растворителем (*двумерная хроматография*). Этим способом удалось, например, отделить значительное число аминокислот или алкалоидов друг от друга.

Особую разновидность горизонтального метода представляет собой способ хроматографии с круговой печью по Вейсу. Для нее применяют прибор с обогревом, дающий, кроме того, возможность работать с газообразными реактивами. Этим способом хорошо удается разделять неорганические катионы и анионы [48—50].

В тонкослойной хроматографии чаще всего пользуются восходящим способом. Обнаружение невидимых компонентов проводят с помощью цветных реакций после опрыскивания жидкими реактивами, а выделение — вырезанием пятен из бумажной хрома-

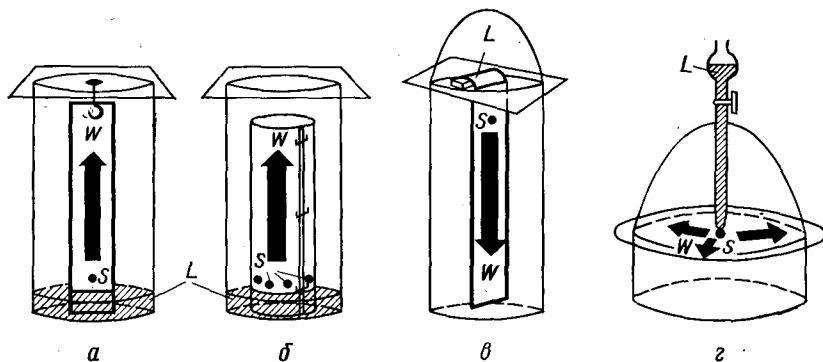


Рис. 2.12. Различные способы проведения хроматографии на бумаге (S — старт; L — растворитель; W — направление движения растворителя):

a — восходящий с полоской бумаги; б — восходящий с бумажным цилиндром; в — нисходящий; г — круговой с бумажным фильтром.

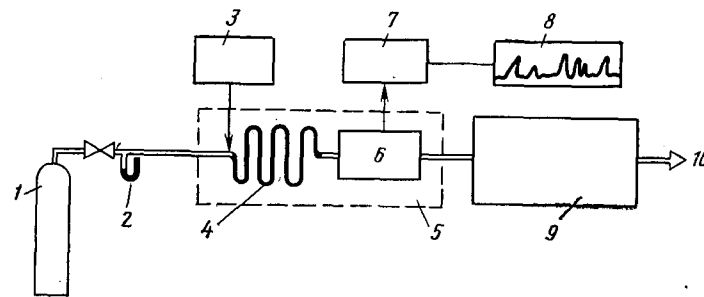


Рис. 2.13. Блок-схема установки для газовой хроматографии:

1 — газ-носитель; 2 — манометр; 3 — ввод пробы; 4 — разделительная колонка; 5 — терморегулирующее устройство (с возможным программированием); 6 — детектор; 7 — усилитель; 8 — самописец; 9 — выделение разделенных веществ фракционированным вымораживанием; 10 — выход газа-носителя.

тограммы или соскребанием тонкого слоя адсорбента и элюированием из него. Количественное определение можно затем произвести с помощью перечисленных на с. 69 методов анализа; иногда это удается даже на самом тонком слое при помощи отражательной спектроскопии. Полуколичественные данные можно получить, исходя из размера или массы пятен. Для однозначной идентификации необходимо одновременное хроматографирование эталонных образцов.

2.2.3.2. Газовая хроматография

При газохроматографических методах пользуются исключительно техникой элюирования, получая таким образом внешние хроматограммы. Принципиальное устройство аппаратуры для газовой хроматографии показано на рис. 2.13.

Основной частью установки служит разделительная колонка; она состоит из заполненных носителем трубок, которые при *адсорбционной газовой хроматографии* имеют диаметр 1—10 мм и длину от нескольких сантиметров до сотни метров. Носители перечислены выше в табл. 2.4. При *распределительной газовой хроматографии* трубки имеют диаметр 0,01—10 мм и длину до 1 км. В качестве носителей служат инертные материалы — кизельгур, молотый кирпич, на которые наносят тонкий слой неподвижной жидкой фазы (силиконовое масло, сквален, апьезон, бензохинолин и др.). При использовании капиллярных колонок жидкая фаза располагается в виде тонкой пленки непосредственно на внутренних стенках капилляра.

Пробы, предназначенные для газохроматографического разделения, являются, как правило, газообразными или жидкими, но могут быть и твердыми, если их можно испарить без разложения до 400 °C. Газы или пары пропускают через колонку в токе газа-

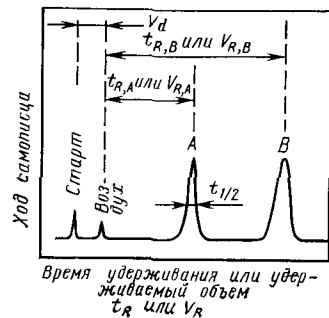


Рис. 2.14. Газовая хроматограмма смеси двух компонентов А и В (V_d — мертвый объем прибора; $t_{1/2}$ — полуширина хроматографического пика).

носителя (N_2 , He, Ar и даже H_2) и регистрируют зависящие от времени или объема сигналы (рис. 2.14).

Время удерживания или удерживаемый объем, обратно пропорциональные значениям R_f , не являются характеристическими величинами; они

зависят от условий температуры и давления в колонке и от природы стационарной фазы. Лишь учет всех этих факторов дает абсолютные значения *эффективного* или *удельного удерживания* V_R^0 . Однако его чаще относят к аналогичному значению для эталонного вещества и получают таким образом *относительное удерживание*

$$V_{R, \text{отн}} = \frac{t_R}{t_{R, \text{ст}}} = \frac{V_R}{V_{R, \text{ст}}} \quad (2.25)$$

Эффективность (разделительная способность) газохроматографической колонки, согласно уравнению (2.17), определяется соотношением $n_{\text{th}} = L/B\Delta T$ [уравнение (2.17)]; из данных удерживания ее рассчитывают следующим образом:

$$n_{\text{th}} = k \left(\frac{t_R + t_d}{t_{1/2}} \right)^2 \quad (2.26)$$

где k — константа (см. рис. 2.14).

Выходящая из колонки смесь газов регистрируется *детектором*. Из большого числа различных детекторов наибольшее распространение получили *детектор по теплопроводности* (ТД; см. 3.3.6) и *пламенно-ионизационный детектор* (ПИД), способ действия которого основан на увеличении ионного тока водородного пламени вследствие ионизации компонентов, содержащих связь C—H (рис. 2.15а). Пламенно-ионизационный детектор специфичен именно для таких соединений, другие он не обнаруживает, его детектирующая способность на несколько порядков выше, чем у ТД. Последний, однако, более универсален.

Для соединений, обладающих сродством к электрону, например летучих комплексов металлов, специально создан *электронно-захватный детектор*. Он весьма чувствителен и позволяет открывать после разделения неорганические вещества (рис. 2.15б).

Эффективность газовой хроматографии может быть повышена путем непрерывного изменения температуры или скорости газа во время элюирования (градиентное элюирование). В имеющихся в продаже приборах эти изменения могут быть запрограммированы.

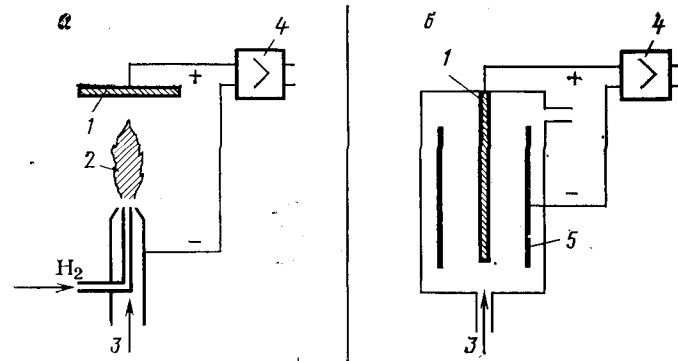


Рис. 2.15. Принципиальная схема пламенно-ионизационного детектора (а) и электронной ловушки (б):

1 — улавливающий электрод; 2 — пламя; 3 — газ-носитель и вещество; 4 — усилитель; 5 — кольцевой электрод с источником β -излучения.

Газовая хроматография — главным образом метод разделения. Однако по площади пиков регистрируемых детектором сигналов можно получить представления и о *количествах* находящихся в исходной смеси компонентов. Заключение о *природе* этих составных частей, как правило, возможны лишь после дальнейшего анализа выделенных из смеси фракций.

В последнее время все большее распространение получает *сочетание* газовой хроматографии с подходящими методами анализа (рис. 2.16). Ввиду высокой эффективности разделения, достигаемого газохроматографическим методом, для такого сочетания пригодны почти исключительно те методы анализа, которым свойственна высокая *аналитическая разрешающая способность*.

Значительное количество данных требует применения ЭВМ (см. 4.5.2), которая накапливает эти данные, свертывает по правилам математической статистики, производит оценку, и кроме того, в случае необходимости осуществляет программирование работы газового хроматографа.

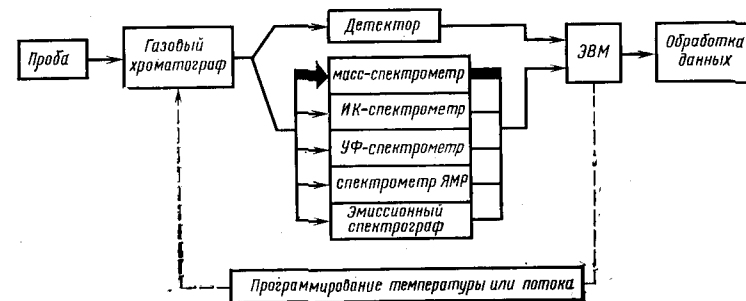


Рис. 2.16. Сочетание газовой хроматографии с другими принципами анализа и с включенной последовательно ЭВМ.

Все описанные выше методы разделения, основывающиеся не на превращении веществ, могут быть сведены к двум основным принципам; это либо 1) *процессы перемещения* вследствие броуновского движения частиц, либо 2) *процессы распределения* на основе термодинамических равновесий адсорбции и растворимости.

На те и другие процессы оказывают влияние градиенты и дополнительные *процессы переноса* (смещения).

Интересную векторную схему методов разделения на основе комбинаций из элементов *перемещения, сдвига и градиента* предложил Паушман [57, 58].

Литература для углубленного изучения: [32—47, 51—56, 59].

ЛИТЕРАТУРА

1. Biltz W., Fischer W. — Ausführung qualitativer Analysen anorganischer Stoffe. Leipzig, 1955.
2. Malissa H., Benedetti-Pichler A. A. — Anorganische quantitative Mikroanalyse. Wien, 1958.
3. Ackermann G. — Einführung in die qualitative anorganische Halbmikroanalyse. Leipzig, 1962.
4. Koch O. G., Koch-Dedic G. A. — Handbuch der Spurenanalyse. Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York, 1964, S. 38.
5. Döge H.-G. — Methoden zur Anreicherung und Trennung von Spurenelementen, in [1.29] 137.
6. Helfferich F. — Ionenaustauscher. Bd. 1: Grundlagen. Weinheim/Bergstr, 1959.
7. Schindewolf U. — Ionenaustauscher in der analytischen Chemie, in [1.24] 157.
8. Berninger A. — Neuere Ionenaustauschverfahren. CZ Chem. — Techn. 1 (1972) 463.
9. Inczedy J. — Analytische Anwendungen von Ionenaustauschern. Budapest, 1964.
10. Geiseler G. (Hrsg.) — Ausgewählte physikalische Methoden der organischen Chemie. 2 Bde. Berlin, 1963.
11. Thierfelder W. — Thermodiffusion, in [2.10] 1, 503.
12. Wiedemann E. — Ultrazentrifuge, in [1.24] 808.
13. Vollmert B. — Grundriß der makromolekularen Chemie. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962.
14. Schultze E. — Dialyse, Elektrodialyse, in [1.25] 653.
15. Manecke G. — Dialyse (einschließlich Elektrodialyse), in [1.24] 180.
16. Marquardt K. — Umgekehrte Osmose und Ultrafiltration — Anwendungsmöglichkeiten und Beschränkung des Verfahrens... CZ Chem.-Techn. 2 (1973) 245.
17. Winkler F. — Umgekehrte Osmose — ein neues Stofftrennverfahren. Wiss. Fortschr., 23 (1973) 268.
18. Schütte H.-R. — Papierelektrophorese, in [2.10] 1, 431.
19. Dose K. — Elektrophorese (einschließlich Papierelektrophorese), in [1.24] 166.
20. Grassmann W., Hannig K. — Präparative Elektrophorese, in [1.25] 681.
21. Radola B. J. — Isoelektrische Fokussierung — Stand und Perspektiven einer neuen Methode. Angew. Chem. 84 (1972) 444.
22. Matz G. — Die Prinzipien der thermischen Trennverfahren. Wärme 74 (1968), 1, 17.
23. Bittel A. — Feindestillation im Laboratorium, in [1.24] 50.
24. Mersmann A. — Destillation und Rektifikation, in [1.23] 489.
25. Jaeckel R. — Destillation und Sublimation im Feinvakuum und Hochvakuum, in [1.25] 897.

26. Krell E. — Handbuch der Laboratoriumsdestillation, Berlin, 1960.
27. Mauser H. — Phasendiagramme, Ermittlung und Auswertung, in [1.24] 638.
28. Lüttringhaus A. — Kristallisieren, in [1.25] 341.
29. Matz G. — Kristallisation, in [1.23] 672.
30. Schildknecht H. — Zonenschmelzen. Weinheim/Bergstr. 1964, s.a. [1.24] 185.
31. Matz G. — Die Sublimation im Rahmen der thermischen Trennverfahren. Chem.-Ing.-Techn. 38 (1966) 299.
32. Müller E. — Flüssig-Flüssig-Extraktion, in [1.23] 546.
33. Stöckel E. — Flüssigphase-Verteilungsverfahren, in [2.10] 1, 449.
34. Voeste T., Wesp K. — Extraktion von Feststoffen, in [1.23] 722.
35. Hecker E. — Verteilungsverfahren im Laboratorium. Weinheim/Bergstr, 1955.
36. Jübermann O. — Verteilen und Extrahieren, in [1.25] 223.
37. Lederer M., Lederer E. — Chromatography. Amsterdam, 1958.
38. Hesse G. — Isolierung, Reinigung und Trennung durch Adsorption im flüssigen Aggregatzustand, in [1.25] 465.
39. Hrapia H. — Einführung in die Chromatographie. Berlin, 1965.
40. Hesse G. — Chromatographie, in [1.24] 106.
41. Schütte H. R. — Säulenchromatographie, in [2.10] 1, 353.
42. Stahl E. — Dünnschicht-Chromatographie, in [1.24] 127.
43. Randerath K. — Dünnschichtchromatographie. Weinheim/Bergstr, 1962.
44. Cramer F. — Papierchromatographie. Weinheim/Bergstr, 1958, s.a. [1.24] 113.
45. Determann H. — Gelchromatographie, Gelfiltration, Gelpermeation, Molekülsiebe. Berlin, Heidelberg, New York, 1967.
46. Heitz W. — Gelchromatographie. Angew. Chem. 82 (1970) 675.
47. Grubner O., Jiru P., Ralek M. — Molekülsiebe. Berlin, 1968.
48. Weisz H. — Die Ringofenmethode, eine neue Technik der Mikroanalyse. Chem. Lab. Betr., 8 (1957) 4.
49. Weisz H. — Microanalysis by the Ring Oven Technique. Oxford, London, New York, Paris, 1961.
50. Hashmi M. H., u.a. — Mikrochim. Acta 1968, 1040, 1143, 1237 (Identifizierung und halbquantitative Bestimmung von Kationen und Anionen).
51. Döring C. E. — Gaschromatographie, in [2.10] 1, 287.
52. Kelker H. — Gaschromatographie, in [1.24] 129.
53. Leibnitz E., Struppe H. G. — Handbuch der Gaschromatographie. Leipzig, 1966.
54. Kaiser R. — Gas-Chromatographie. Leipzig, 1960.
55. Jentzsch D. — Gas-Chromatographie. Stuttgart, 1971.
56. Kuhn H.-J. — Die Kapillar-Gas-Chromatographie. Chem. Lab. Betr. 16 (1965) 360; 411; 463.
57. Pauschmann H. — Ein Vektor-Schema für Trennvorgänge. Z. analyt. Chem., 258 (1972) 358.
58. Pauschmann H. — Alte und neue Trennverfahren. Chem. Lab. Betr. 23 (1972) 530.
59. Bock R. — Methoden der analytischen Chemie. Bd. 1: Trennmethoden. Weinheim/Bergstr, 1974.

НЕКОТОРЫЕ ПРИНЦИПЫ АНАЛИЗА

В ходе аналитического измерительного процесса из статических сигналов от подготовленных соответствующим образом проб получают динамические измерительные сигналы. Последние характеризуют процесс измерения и, тем самым, соответствующий принцип анализа. Получаемые в результате измерения статические измерительные сигналы включают исходное и конечное состояния измерительного процесса.

Все многообразие встречающихся в аналитической практике процессов может быть сведено к нескольким видам взаимодействий (рис. 3.1). Во всех случаях наблюдаются либо неупругие, либо упругие (квазиупругие) взаимодействия (см. 1.3.3). (Встречающиеся, например, при химических реакциях упругие взаимодействия особенно отчетливо проявляются при опытах с молекулярными пучками, которые пока не имеют аналитического применения

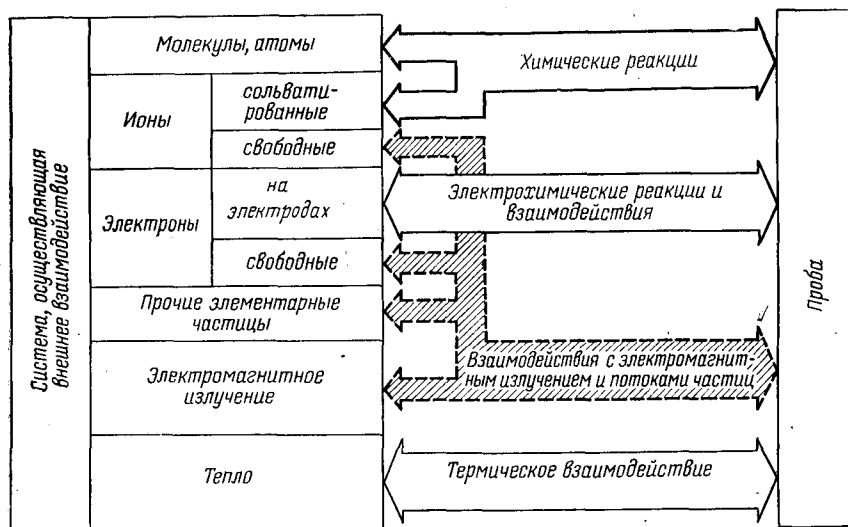


Рис. 3.1. Процессы, осуществляемые путем отбора проб и проведения с ними внешних манипуляций с целью получения информации.

ния [1, 2].) Из упругих взаимодействий в настоящее время аналитическое значение имеют лишь взаимодействия с электромагнитным излучением и потоком частиц, а также рассматриваемые в том же аспекте неспецифические электродные процессы в электрохимии.

Систематика взаимодействий, представленная на рис. 3.1, положена в основу структуры этой главы, причем соотнесение принципов анализа и указанных взаимодействий следует принятой в табл. 1.7 систематике форм внутренней энергии вещественных систем.

3.1. АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химические принципы анализа основываются на исследовании хода химических реакций, продуктов реакции и связанных с этим изменений состояния. Эти исследования должны поставлять информацию о природе и количестве составных частей пробы. Измеряемые при этом величины перечислены в табл. 3.1.

Химические реакции дают возможность непосредственно определять количества веществ. Химические методы анализа занимают ключевое положение, так как они в известном смысле представляют собой «абсолютные» методы, поскольку здесь измеря-

Таблица 3.1. Величины, измеряемые в химических методах анализа

Величины и единицы измерения	Функциональная зависимость	Примечание
Масса, m , г Объем V , л Давление p , Па	$p = cRT$	$R = 8,314 \cdot 10^3$ Па·л·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ (универсальная газовая постоянная)
Число молей n_x , моль Число частиц N , 1	$N = n_x N_A$	$N_A = 6,0223 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹ (число Авогадро)
Концентрация c Изменение концентрации x , моль·л ⁻¹	(см. табл. 1.4) $x = c^0 - c$	c^0 — начальная концентрация при $t = 0$
Скорость реакции v , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ Константа скорости k_n , моль ¹⁻ⁿ ·л ⁿ⁻¹ ·с ⁻¹	$v = dc/dt$ $k_n = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{(c^0)^{n-1}} \right)$	
Порядок реакции n , 1	$n = \sum n_i$	n_i — показатели концентраций в кинетическом уравнении
Время реакции t , с Период полупревращения $\tau_{1/2}$, с	$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k_n (c^0)^{n-1}}$	Время, за которое $c = c^0/2$

мые величины отличаются от аналитических лишь стехиометрическими коэффициентами. Последнее, как правило, при соблюдении известных условий являются естественными константами и поэтому независимыми от времени градуировочными факторами.

Таким образом, химическая реакция — один из самых старых источников аналитической информации — служит основой калибровки для всех прочих методов анализа и критерием их применимости.

3.1.1. ОБЩИЕ ОСНОВЫ

Химическую реакцию, представляющую процесс превращения веществ, можно в общем виде выразить уравнением:



где $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ — стехиометрические коэффициенты.

Процесс протекает до наступления равновесного состояния, термодинамическое положение которого описывается *законом действующих масс*

$$\frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{(a_A^\alpha a_B^\beta)} = K_a \quad (3.2)$$

где K_a — константа термодинамического равновесия; a — активность.

Отрицательный десятичный логарифм константы термодинамического равновесия, или термодинамический *показатель равновесия*, характеризует полноту протекания реакции

$$pK_a = -\lg K_a \quad (3.3)$$

Аналитически определяемая концентрация c_i и, соответственно, поддающееся измерению парциальное давление p_i участвующего в реакции вещества связаны с термодинамической *активностью* (для растворов) или *фугитивностью* (для газовых смесей) следующими соотношениями

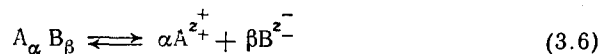
$$\lim_{c_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{c_i} = 1 \quad \text{или} \quad \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{p_i} = 1 \quad (3.4)$$

Для реальных растворов и газовых смесей

$$a_i = f_i c_i \quad (3.5)$$

где $f_i \leq 1$ — средний коэффициент активности.

При диссоциации электролита $A_\alpha B_\beta$, представляющей существенный интерес для аналитиков



$$f_i = \sqrt[\alpha+\beta]{f_+^\alpha f_-^\beta} \quad (3.7)$$

где z_+, z_- — заряды катиона и аниона; f_+, f_- — коэффициенты активности катиона и аниона.

Поскольку скорости ионных реакций очень велики, водные растворы электролитов широко используются при анализе неорганических веществ. По теории Дебая — Хюккеля при *ионной силе* I , приблизительно равной $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

$$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}; \quad I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (3.8)$$

Таким образом, состояние равновесия реакции описывается следующим уравнением [1]:

$$\begin{aligned} pK_a &= -\lg \frac{c_C^\gamma c_D^\delta}{c_A^\alpha c_B^\beta} - \lg \frac{f_C^\gamma f_D^\delta}{f_A^\alpha f_B^\beta} = \\ &= pK_c + 0,5 (\gamma z_C^2 + \delta z_D^2 - \alpha z_A^2 - \beta z_B^2) \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \end{aligned} \quad (3.9)$$

где pK_c — стехиометрический показатель равновесия.

Положение равновесия определяется не только аналитическими концентрациями или зарядами участников реакции, но и температурой. Для изобарных реакций ($p = \text{const}$) — а именно они интересуют аналитиков — температурная зависимость положения равновесия по Вант Гоффу имеет вид

$$\frac{\partial pK_a}{\partial T} = \frac{\Delta H_0}{2,303 RT^2} \quad (3.10)$$

где ΔH_0 — стандартная энтальпия реакции.

В зависимости от того, оказывается ли ΔH_0 больше или меньше нуля, показатель равновесия будет возрастать или убывать при возрастании температуры (принцип Ле Шателье). Аналитическую информацию несет также и энтальпия реакции, которая пропорциональна количеству реагирующих веществ (см. 3.3.2).

Вычисляемые по уравнению (3.9) показатели равновесия позволяют судить о термодинамическом положении равновесия и, таким образом, о возможности протекания химической реакции, но не о скорости, с какой может наступить равновесие. Скорость химической реакции зависит от пути, который нередко состоит из нескольких стадий. Число частиц, одновременное столкновение которых при соответствующей кинетической энергии приводит к реакции, называется *молекулярностью реакции*. Скорость всей реакции определяется ее самой медленной стадией.

Для реакции n -го порядка скорость реакции по компоненту А ($a = c$ и $\alpha = 1$) равна

$$v = -dc_A/dt = k_n c_A^n = k_n (c_A^0 - x)^n = k_{\text{макс}} \exp(-E_A/RT) c_A^n \quad (3.11)$$

где $k_{\text{макс}}$ — частотный фактор, константа действия; E_A — энергия активации.

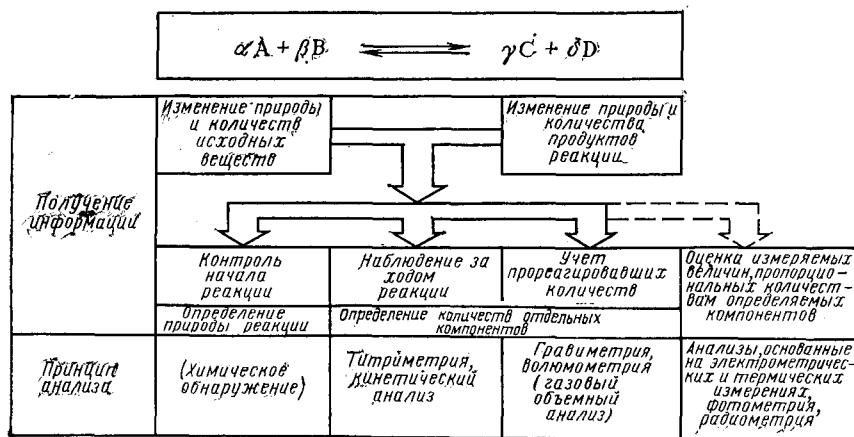


Рис. 3.2. Химическая реакция как источник аналитической информации.

На скорость химической реакции можно воздействовать, изменяя температуру, исходные концентрации компонентов реакции и энергию активации (например, при действии катализаторов).

Для того, чтобы химическая реакция была пригодна для получения аналитической информации, необходимо выполнение следующих условий: 1) однозначность хода реакции; 2) полнота взаимодействия; 3) достаточно высокая скорость реакции. Для ионных реакций последнее требование выполняется всегда, для окислительно-восстановительных реакций (реакции обмена электронов) — большей частью. Напротив, молекулярные реакции, как правило, протекают медленно и для аналитических целей применимы не столь широко, как реакции двух названных типов.

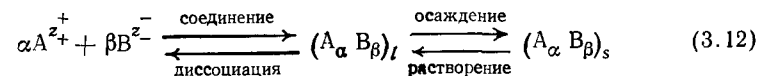
Возможность получения информации о природе и количествах составных частей вещественной системы на основе химических реакций и вытекающие отсюда принципы анализа представлены на рис. 3.2.

Литература для углубленного изучения: [3—7].

3.1.2. ГРАВИМЕТРИЯ

Принцип анализа в гравиметрии заключается в определении массы продуктов реакций осаждения. При этом должны оправдываться следующие предположения: 1) соблюдается закон постоянных и кратных отношений; 2) осадок или его весовая форма имеют строго определенный состав; 3) растворимость продукта реакции пренебрежимо мала; 4) осадок хорошо отделяется от жидкой фазы.

Для гравиметрических определений применяются в основном реакции взаимодействия ионов:



Аналитическая функция прямого гравиметрического определения для этого случая выразится следующим образом

$$m_A = F m_{A_{\alpha} B_{\beta}}; \quad F = \frac{\alpha M_A}{M_{A_{\alpha} B_{\beta}}} = \frac{1}{E} \quad (3.13)$$

где $m_{A_{\alpha} B_{\beta}}$ — масса продукта реакции или его весовой формы; m_A — масса искомого составной части; F — стехиометрический фактор; M_A — атомная масса исследуемого компонента A ; $M_{A_{\alpha} B_{\beta}}$ — молярная масса продукта реакции или его весовой формы; E — чувствительность данного гравиметрического способа анализа (см. 1.3.4.2).

По закону действующих масс (уравнение 3.2) для реакции (3.12) можно рассчитать произведение растворимости (ионное произведение):

$$L_{A_{\alpha} B_{\beta}} = a_{A^{z+}}^{\alpha} \cdot a_{B^{z-}}^{\beta} = c_{A^{z+}}^{\alpha} \cdot c_{B^{z-}}^{\beta} \cdot f_{A^{z+}}^{\alpha} \cdot f_{B^{z-}}^{\beta} \quad (3.14)$$

Для аналитических реакций осаждения оно должно быть очень мало. Растворимость осаждаемого соединения $I_{A_{\alpha} B_{\beta}}$ (в моль/л) определяет минимальное обнаруживаемое или определяемое количество:

$$I_{A_{\alpha} B_{\beta}} = \frac{c_{A^{z+}}^{\alpha}}{\alpha} = \frac{c_{B^{z-}}^{\beta}}{\beta} = \sqrt[\alpha+\beta]{\frac{L_{A_{\alpha} B_{\beta}}}{\alpha^{\alpha} \beta^{\beta} f_{A^{z+}}^{\alpha} f_{B^{z-}}^{\beta}}} \quad (3.15)$$

Добавки посторонних ионов повышают (см. уравнение 3.8), а добавки одноименных — понижают (избыток осадителя B^{z-}) растворимость (уравнение 3.14), если ни один из компонентов реакции не принимает участия в дальнейших химических равновесиях (например, в образовании комплексов). На практике, однако, вследствие явления пересыщения после осаждения наблюдаются несколько более высокие концентрации, нежели равновесные, вычисленные по уравнению (3.14). Пересыщение можно сделать незначительным, если прибавлять осадитель по каплям и лишь в небольшом избытке. При этом также уменьшается и адсорбция собственных и посторонних ионов осадком. Напротив, при осаждении на носителе (см. 2.1.1), когда для отделения следов используется именно явление адсорбции на осадках, осадитель приливают струей и в избытке.

Для гравиметрических определений необходимы пробы такого размера, чтобы можно было отбирать миллиграммовые навески. Достоинством гравиметрии является высокая точность ($s_r = 10^{-2} - 10^{-4}$ для главных и побочных составных частей), малые

Таблица 3.2. Примеры информации о составных частях пробы, позволяющей судить о формах связи

Составная часть пробы	Реакция при добавлении ионов серебра
Ионогенный хлор (хлорид-ион), например в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Немедленное выпадение осадка AgCl
Координационно связанный хлор, например в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Медленное образование осадка AgCl
Гомеоплярно связанный хлор, например в CCl_4	Отсутствие осадка

затраты на аппаратуру и отсутствие необходимости в градуировке. Недостатком же являются относительно большие затраты времени.

Реакции осаждения очень часто применяют для химического обнаружения, т. е. для определения природы составных частей, при этом используются специфические реакции для отдельных составных частей и селективные — для систематического разделения этих частей. Гравиметрические способы применяют для точных количественных определений, в основном при высоких и средних содержаниях искомых составных частей в пробе. Благодаря разделению, связанному с селективными осаждениями (см. 2.1.1), возможен анализ многокомпонентных проб. В ограниченных рамках возможны также одновременные, совместные определения косвенным путем. Сведения о составе соединений в растворе, особенно неорганических комплексных соединений, можно получить из факта появления или не появления осадков, а также скорости их появления (табл. 3.2).

Комбинируя гравиметрию с другими методами анализа, получают специальные методы, общим для которых является количественное определение путем взвешивания; назовем важнейшие из них.

Электрогравиметрия (см. 3.2.6) — электрохимическое осаждение составных частей пробы;

термогравиметрия (см. 3.3.4) — определение разности масс при термических превращениях и реакциях;

гравиметрическое титрование (см. 3.1.3) — определение массы израсходованного раствора вместо его объема;

газовая гравиметрия (см. 3.1.4) — определение изменений масс вместо изменений объема или давления при анализе газообразных продуктов реакции.

Литература для углубленного изучения: [8, 9].

3.1.3. ТИТРИМЕТРИЯ

Принцип анализа в титриметрии (объемный анализ) основывается на определении количества растворенного реагента, необходимого

для полного установления равновесия какой-либо химической реакции, путем измерения объема раствора с помощью индикаторных методов.

Реагент, применяемый в качестве *титранта*, находится в стандартном растворе в определенной концентрации c_M (см. табл. 1.4); его прибавляют к *титруемому раствору*, как правило, постепенно, наблюдая за ходом реакции (в особенности за достижением точки эквивалентности) визуально или с помощью измерительных приборов.

Титриметрическая аналитическая функция для общего случая прямого титрования такова:

$$m_A = f f_{\text{ст}} V_{\text{ст}}; \quad F = \frac{M_A c_{\text{ст}}}{1000} = \frac{1}{E} \quad (3.16)$$

где $V_{\text{ст}}$ — объем нужного для достижения точки эквивалентности стандартного раствора, мл; m_A — масса определяемой составной части А; F — стехиометрический фактор в г/мл; M_A — атомная масса искомой составной части А; $c_{\text{ст}}$ — молярность стандартного раствора; E — чувствительность данного способа титрования; $f = c_{\text{факт}}/c_{\text{теор}}$ — поправочный множитель.

В основе титриметрического способа анализа лежат стехиометрические градуировочные факторы, включая и фактор f , определяемый поправочной градуировкой («установка титра»).

Если при визуальном наблюдении приливание реагента прекращают в момент достижения точки эквивалентности, то при инструментальных методах индикации определение этой точки, и, тем самым, нужного количества стандартного раствора производится на основании *кривых титрования*. Эти кривые представляют графическую зависимость определенных свойств системы титруемое вещество — титрант от степени взаимодействия, в данном случае от *степени оттитровывания* τ , т. е. характеризуют ход реакции. Степень оттитровывания выражается отношением:

$$\tau = C_{\text{Тн}}/C_{\text{Тд}} \quad (3.17)$$

где $C_{\text{Тн}}$ — общая концентрация титранта; $C_{\text{Тд}}$ — общая концентрация титруемого раствора.

Различают такие регистрируемые свойства, которые находятся в логарифмической зависимости от равновесных концентраций, и такие, которые прямо пропорциональны этим концентрациям. Логарифмические кривые титрования характерны для кислотно-основных и электронно-ионных реакций. Для слабых протолитов (титрование слабых кислот сильными основаниями) будем иметь:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{\tau}{1 - \tau} \quad (0 < \tau < 1) \quad (3.18)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg C_s + \lg (\tau - 1) \quad (\tau > 1)$$

где $\text{p}K_s$ — кислотный показатель (определяемый аналогично уравнению (3.3); $\text{p}K_w$ — ионное произведение воды; C_s — полная концентрация кислоты (в смысле определения Бренстеда).

Для окислительно-восстановительных реакций будем иметь

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\tau}{1-\tau} \quad (0 < \tau < 1) \quad (3.19)$$

$$E' = E^{0'} + \frac{RT}{z'F} \ln(\tau - 1) \quad (\tau > 1)$$

(обозначения см. 3.2.1, уравнение 3.33).

В области $0 < \tau < 1$ имеют место билогарифмические, в области $\tau > 1$ — простые логарифмические кривые (рис. 3.3).

Для сильных протолитов (титрование сильных кислот сильными основаниями, титрование с осаждением или комплексообразованием) получим

$$pT_d = -\lg c_{T_d} = -\lg C_{T_d} - \lg(1 - \tau) \quad (0 \leq \tau < 1) \quad (3.20)$$

так что и здесь до точки эквивалентности наблюдается простая логарифмическая кривая.

Линейные кривые титрования наблюдаются тогда, когда свойства химических систем прямо пропорциональны равновесным концентрациям (табл. 3.3). Для таких свойств Z , в соответствии с уравнением $T_d + T_n \rightarrow R_p$, равно:

$$Z = f_{T_d} c_{T_d} + f_{T_n} c_{T_n} + f_{R_p} c_{R_p} \quad (3.21)$$

где f — факторы пропорциональности; c — равновесные концентрации.

При $f_{T_n} = f_{R_p} = 0$ для $0 < \tau < 1$

$$Z = f_{T_d} C_{T_d} (1 - \tau) \quad (3.22)$$

Для реакций, не идущих до конца, кривые имеют вид, показанный на рис. 3.4. Различные формы наблюдаемых кривых представлены на рис. 3.5. Преимущество линейных кривых титрования в том, что точку эквивалентности можно определить как графически, так и численно по данным четырех измерений. Иногда пользуются такими стандартными растворами, незначительный избыток которых за точкой эквивалентности вызывает ускоренное протекание какой-либо индикатор-

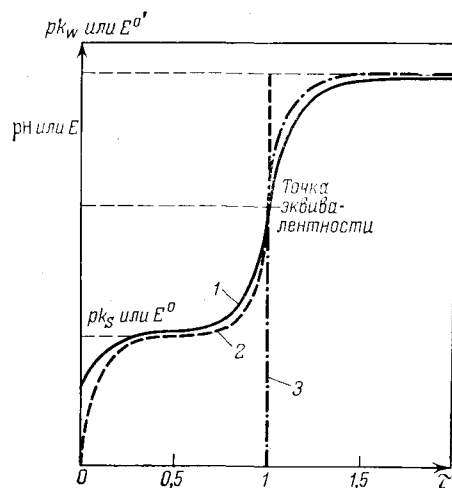


Рис. 3.3. Общий ход логарифмических кривых титрования.

См. уравнения (3.18) и (3.19); 1 — истинная кривая титрования; 2 — часть кривой при избытке титруемого вещества ($0 < \tau < 1$); 3 — часть кривой при избытке титранта ($\tau > 1$).

Таблица 3.3. Обзор инструментальных методов титрования

Метод титрования	Аналитическая функция	Литература
1. Оптические методы титрования		
1.1. Колориметрический (см. 3.4.3.2.2)	$E_{\lambda}^1 = E_{\lambda}^2$	[15, 16]
1.2. Фотометрический (см. 3.4.3.2.2)	$E_{\lambda} = f(V)_{\lambda}$	
1.3. Флуориметрический (флуоресцентный) (см. 3.4.3.2.3)	$I_F = f(V)_{\lambda}$	
1.4. Турбидиметрический (см. 3.4.3.2.4)	$E_{s,\lambda} = f(V)_{\lambda}$	[17]
1.5. Нефелометрический (см. 3.4.3.2.4)	$\Phi_{ES} = f(V)_{\lambda}$	
1.6. Поляриметрический (см. 3.4.2.3.2)	$\alpha = f(V)_{\lambda}$	[18]
1.7. Интерферометрический (см. 3.4.2.3.1)	$n_D - n'_D = f(V)$	
1.8. Пламенно-фотометрический (см. 3.4.4.2.1)	$I = f(V)_{\lambda}$	
2. Электрохимические методы титрования (см. 3.2.)		
2.1. Кондуктометрический (см. 3.2.2.1)	$\kappa = f(V)$	[22, 59]
2.2. Осциллометрический (высокочастотный) (см. 3.2.2.2)		[64, 65]
2.2.1. RC-титрование	$Y_w = f(V)$	
2.2.2. RL-титрование	$Y_b = f(V)$	
2.3. Диэлькометрический (см. 3.2.2.3)	$\varepsilon = f(V)$	[21]
2.4. Потенциометрический (главным образом с ионоселективными электродами) (см. 3.2.3)	$E = f(V)_{I=0}^*$	[22, 73]
2.5. Вольтамперометрический		[106, 107]
2.5.1. Амперометрический (см. 3.2.4.2)	$I = f(V)_E$	
2.5.2. Вольтамметрический (см. 3.2.4.3)	$U = f(V)_I^*$	
2.6. Электросорбционный (см. 3.2.7)		
3. Термические методы титрования (см. 3.3.)		
3.1. Термометрический (см. 3.3.2)	$T = f(V)$	[23, 24, 25]
3.2. Дифференциально-термометрический	$\Delta T = f(V)$	
3.3. Энтальпиметрический	$\Delta H = f(V)$	[26]
3.4. Криоскопический (см. 3.3.3)	$\Delta T_{Fp} = f(V)$	[27]
3.5. Дилатометрический (см. 3.3.5)	$l = f(V)$	[28]

Метод титрования	Аналитическая функция	Литература
4. Прочие методы титрования		
4.1. Вискозиметрический	$t_{F1} = f(V)$	[29]
4.2. Стагмометрический	$t_{Tn} = f(V)$	[30]
4.3. Радиометрический (см. 3.4.5.2.3)	$z = f(V)$	[31]
4.4. Магнитометрический	$\chi = f(V)$	[32]
4.5. Фонометрический (акустический)	$\alpha = f(V)$	[33]
	$v = f(V)$	

Обозначения см. в соответствующих главах и разделах. t_{F1} — время истечения; t_{Tn} — время каплепадения; χ — магнитная проницаемость; α — коэффициент звукопоглощения; v — скорость звука. * Ход кривой титрования логарифмический, во всех остальных случаях — линейный.

ной реакции (каталитическое, или каталиметрическое, титрование [3.39]).

Конечную точку титрования в титриметрии устанавливают, как правило, с помощью других методов анализа; обзор методов титрования приведен в табл. 3.3. На практике регистрируемую (измеряемую) величину Z системы титруемое вещество — титрант наносят на график как функцию объема τ прибавляемого раствора, причем τ пропорционально V . Типы реакций, на которых основаны методы титрования и соответствующие аналитические функции, приведены в табл. 3.4.

Если общие требования, лежащие в основе химических реакций определения, в особенности требование высокой скорости, не

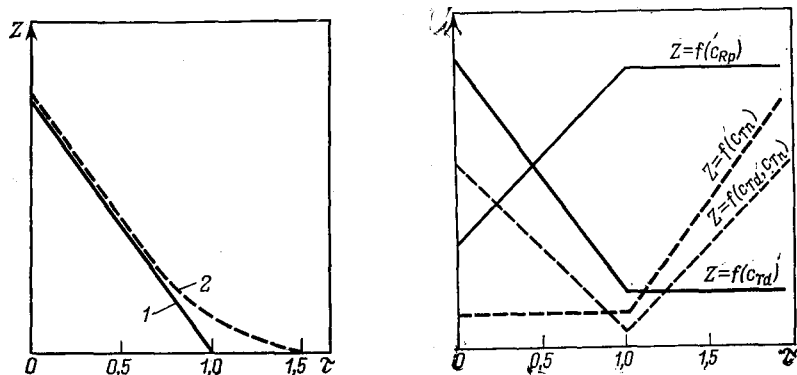


Рис. 3.4. Кривые титрования:
1 — реакция идет до конца; 2 — реакция не идет до конца.

Рис. 3.5. Зависимость свойств химической системы Z от концентрации титруемого вещества c_{td} , титранта c_{tn} и продукта реакции c_{rp} .

выполняются, нередко пользуются методами косвенного титрования. При этом различают: 1) *вытеснительное*, или *заместительное титрование*, при котором определяемый элемент A вытесняет из соответствующего соединения эквивалентное количество другого элемента B ; последний определяют прямым титрованием; 2) *обратное титрование*, при котором стандартный раствор 1 прибавляют к титруемому раствору в избытке и не вошедший в реакцию после взаимодействия с определяемым элементом A избыток раствора 1 (обратно) оттитровывают соответствующим стандартным раствором 2; в этом случае расчет проводят по формуле

$$m_A = \frac{M_A}{1000} (f_1 V_1 c_{M_1} - f_2 V_2 c_{M_2}) \quad (3.23a)$$

или, при применении эквимольных растворов,

$$m_A = F (f_1 V_1 - f_2 V_2) \quad (3.23)$$

3) *обращенное титрование*, при котором точно известное количество стандартного раствора титруют раствором пробы.

Таблица 3.4. Обзор способов титрования

Типы реакций и основанные на них виды титрования	Аналитическая функция	Метод титрования (примеры)
1. Соединение ионов		
1.1. Нейтрализационное (кислотно-основное) титрование $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	$K_w = a_{H^+} a_{OH^-}$	Алкалиметрия (OH^-) Ацидиметрия (H^+)
1.2. Осадительное титрование $\alpha A^{m+} + \beta B^{n-} \rightleftharpoons A_\alpha B_\beta$	$L_{A_\alpha B_\beta} = a_A^\alpha a_B^\beta$	Аргентометрия (Ag^+ ; Cl^- , SCN^-) гидролитическое осадительное титрование
1.3. Комплексометрическое титрование $\alpha Me^{m+} + \beta X^{n-} = [Me_\alpha X_\beta]$	$K = \frac{a_{Me}^\alpha a_{X}^\beta}{a[Me_\alpha X_\beta]}$	Хелатометрия (комплексоны I, II и III)
2. Обмен электронов		
Оксидиметрическое и редуктометрическое титрование $zOx + z'Red \rightleftharpoons zRed' + z'Ox'$	$K = \frac{a_{Red}^z a_{Ox'}^{z'}}{a_{Ox}^z a_{Red'}^{z'}}$ $pK = \frac{0,434z'F}{RT} (E^\circ - F^\circ')$ (см уравнение 3.19)	Перманганатометрия (MnO_4^-/Mn^{2+}) Иодометрия (I_2/I^-) Феррометрия (Fe^{2+}/Fe^{3+}) Цериметрия (Ce^{4+}/Ce^{3+}) Титанометрия (Ti^{3+}/Ti^{4+}) Меркуриметрия (Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) Броматометрия (BrO_3^-/Br^-)

Кроме того, можно проводить титрование в двух различных жидких фазах (*двухфазное*, или *распределительное*, титрование [37]; *экстракционное титрование* [38]).

Благодаря скорости выполнения и относительно высокой точности титриметрический анализ принадлежит к наиболее употребительным методам анализа для количественного определения, в особенности при среднем или высоком содержании в пробе определяемого компонента. Наличие определяемого элемента устанавливают до титрования; для качественного анализа этим методом не пользуются. В титриметрии имеют дело с миллиграммовыми количествами, а при использовании *мультипликативных реакций* [40] можно определять и микроколичества. Кроме того, пользуясь *ультрамикроаналитической методикой*, особенно при электрометрическом определении конца титрования, можно определять и нанокколичества [41].

Титриметрия преимущественно применяется к быстро протекающим неорганическим реакциям, но ею пользуются также для количественного определения функциональных групп в органических соединениях. Наконец, этим методом можно также определять газы в газовых смесях, после поглощения их раствором определенной концентрации, обратным титрованием поглотителя (*газовая титриметрия*), причем поглощаемый газ первоначально также выделяют с помощью химической реакции (например, определение азота по Кьельдалю).

При известных обстоятельствах можно определить несколько компонентов без предварительного разделения либо прямым титрованием (*последовательное титрование*), либо комбинируя прямое и косвенное титрование.

Титрование легко автоматизировать [43], особенно при электрометрическом определении конечной точки, так что оно находит применение для серийных определений.

В специальных, лишь ограниченно применяемых методах титрования количество стандартного раствора определяют не измерением объема, а другими способами:

гравиметрическое, или весовое, титрование, при котором количество раствора определяют взвешиванием ([44]; см. 3.1.2);

кулонометрическое титрование, при котором реактив не вводят извне, а получают в электролите за счет электрохимической реакции и при постоянной силе тока определяют его количество, измеряя время (см. 3.2.5).

Литература для углубленного изучения: [10—14, 19, 20, 34—36].

3.1.4. ГАЗОВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЕ И ГАЗОМАНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Принцип газоволуометрии (объемный газовый анализ) основывается на определении количеств газообразных продуктов реакции или составных частей газовой смеси после реакций погло-

щения путем измерения объемов при постоянных температуре и давлении.

Для газовых смесей, как правило, измеряют уменьшение объема, происходящее после поглощения одной из составных частей пробы раствором соответствующего реактива, по сравнению с первоначальным объемом (*газо-абсорбционный метод*).

Часто при сжигании проб или составных частей их при определенных условиях образуются газообразные продукты сгорания (*анализ сжиганием*), причем измеряют прирост объема за счет образовавшегося газа.

Аналитическая функция для газовойолуометрии выводится из общего уравнения состояния идеального газа; при постоянных p и T :

$$m_A = \frac{M_A p}{RT} V_A \quad (3.24)$$

где V_A — парциальный объем компонента А, соответствующий измеренной разности объемов; m_A — масса определяемой составной части А; M_A — молекулярная масса составной части А.

Для обозначения состава газовых смесей, как правило, пользуются мольными долями $\gamma_A = V_A/V$ (см. табл. 1.4).

В качестве запорной жидкости, над которой улавливают исследуемые газы и в которой они поэтому должны быть минимально растворимы, в техническом газовом анализе применяют растворы электролитов, а для точных определений пользуются ртутью.

Газовый объемный анализ применяют для количественного определения газообразных или превращаемых в газообразное состояние составных частей пробы, причем качественный состав, как правило, должен быть известен заранее. Нередко появление газообразных продуктов реакции при химических реакциях или термическом разложении используют для обнаружения тех или иных компонентов.

Методы поглощения находят, главным образом, применение при анализе многокомпонентных смесей, например, дымовых газов или светильного газа. Обычно для этого требуются несколько десятков кубических сантиметров пробы. Напротив, анализ путем сжигания легко выполняется как микроанализ; основная область его применения — органический элементный («элементарный») анализ и определение углерода в металлах, главным образом в сталях.

Из уравнения (3.24) легко видеть, что при работе при постоянном объеме мерой количества определяемого компонента служит изменение давления, следовательно, парциального давления p_A . На соотношении:

$$m_A = (M_A V/RT) p_A; \quad \gamma_A = p_A/p \quad (3.25)$$

основывается *манометрический газовый анализ*, или *манометрия*.

Специальные методы, используемые, впрочем, довольно часто, основываются на концентрационной зависимости теплопроводности газов (катарометрический анализ; см. 3.3.6) или их показателя преломления (интерферометрия; см. 3.4.2.3).

Литература для углубленного изучения: [45—48].

3.1.5. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Принцип кинетического анализа (каталитического анализа) заключается в измерении скорости реакции, ход которой ускоряется гомогенным катализом, причем в качестве катализатора служит определяемая составная часть.

Каталитический эффект основывается на понижении энергии активации вследствие образования активных промежуточных соединений, что, согласно уравнению (3.11), приводит к увеличению скорости реакции. Каталитическому воздействию преимущественно подвержены реакции обмена электронов.

Для химической реакции (по уравнению 3.1), ускоряемой катализатором К, будем иметь:

$$v = \frac{dc_C}{dt} = \frac{dc_D}{dt} = k c_K^{n_K} c_A^{n_A} c_B^{n_B} \quad (3.26)$$

где n_A , n_B , n_K — порядок реакции для исходных веществ и катализатора.

Так как обычно между v и концентрацией катализатора c_K выполняется прямо пропорциональная зависимость ($n_K=1$), то из уравнения (3.26) следует общая аналитическая функция кинетического анализа:

$$c_K = \frac{k'}{c_A^{n_A} c_B^{n_B}} v = \frac{k'}{c_A^{n_A} c_B^{n_B}} \frac{dc_C}{dt} \quad (3.27)$$

Определение проводят, выявляя изменение концентрации одного из участвующих в реакции веществ в зависимости от времени. Нередко изменение концентрации измеряют фотометрически, реже электрометрически.

Обычно определяют прирост концентрации одного из продуктов реакции (С). В этом случае целесообразно выбирать c_A^0 и c_B^0 столь большими, чтобы их изменения в течение реакции оставались сравнительно малыми. Из уравнения (3.27) следует:

$$c_K = k'' v = k' \frac{dc_C}{dt} \quad (3.28)$$

На рис. 3.6 показан прирост концентрации c_C во времени при различных значениях c_K и градуировочная прямая для определения концентрации катализатора.

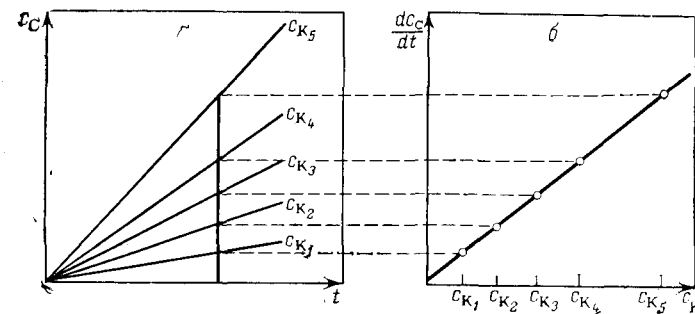


Рис. 3.6. Зависимость концентрации продукта реакции c_C от времени для различных концентраций катализатора c_{K_i} (а) и полученный по этим данным градуировочный график (б), представляющий зависимость скорости реакции от концентрации катализатора.

Если есть более простая возможность проследить уменьшение концентрации одного из исходных веществ А (например, по окраске), то c_B^0 выбирают столь большой, чтобы ее изменением можно было пренебречь. В зависимости от порядка реакции n_A зависимость принимает вид:

$$f(c_A) = k''' c_K t \quad (3.29)$$

причем $f(c_A)$ для реакций различного порядка выбирают из табл. 3.5. Оценку проводят так, как это показано на рис. 3.6; представляя $f(c_A)$ как функцию t , выбирают ординату таким образом, чтобы получилась линейная зависимость.

При четкой различимости хода реакции (например, ее окончания) и линейной зависимости изменений концентрации от c_K (рис. 3.6б) кинетические измерения могут быть сведены к двум измерениям времени, за которое проходят одинаковые превращения — при определяемой концентрации катализатора и при известной стандартной его добавке. Если при этом объем раствора не изменяется, то при $c_C = \text{const}$ из уравнения (3.28) следует:

$$c_K = \frac{c_E t_{K+E}}{t_K - t_{K+E}} \quad (3.30)$$

где c_E — концентрация стандартного раствора.

При тех же предпосылках можно измерять степень превращения за одинаковые промежутки времени, для чего пригодны про-

Таблица 3.5. Функции $f(c_A)$ при различном порядке реакции

Функция	Нулевой порядок	1-й порядок	n -й порядок ($n > 2$)
$f(c_A)$	$c_A^0 - c_A$	$\lg \frac{c_A^0}{c_A}$	$\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{(c_A^0)^{n-1}}$

порциональные концентрациям измеряемые величины, например, поглощение (см. 3.4.3.2):

$$c_K = \frac{c_E \omega_K}{\omega_{K+E} - \omega_K} \quad (3.31)$$

При кинетических измерениях температуру, вследствие ее влияния на скорость реакции, следует поддерживать постоянной (см. уравнение 3.11). Связанных с этим трудностей удастся избежать при применении метода одновременных сравнений по Богна-ру [50], основанного на одновременном старте 12 проб (стандартных растворов и неизвестной пробы). В качестве компаратора для реакционных сосудов служит система зеркал; отпадает необходимость в градуировочных кривых и расчете результатов.

Так как каталитические реакции весьма чувствительны, кинетический анализ отличается высокой разрешающей способностью (низким пределом обнаружения). Поэтому главной областью его применения является анализ следов, где им пользуются и для количественных определений, и для идентификации. Высоко эффективными органическими катализаторами оказываются ферменты (энзимы), применение которых в биохимическом и клиническом анализе приобретает все большее значение.

Литература для углубленного изучения: [49].

3.2. АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Электрохимические методы анализа основаны на исследовании реакций на электродах или процессов между электродами. Измеряемые величины, из которых можно почерпнуть информацию о природе и количествах, а в особых случаях и о строении составных частей вещественных систем, сопоставлены в табл. 3.6.

В зависимости от способа получения информации различают *методы определения*, в которых из измеряемых электрических величин непосредственно получают аналитическую информацию, и *методы индикации*. Последние применяют в титриметрии (см. 3.1.3) для слежения за ходом титрования и установлением конечной точки и, таким образом, они служат лишь для точного определения объема, — собственно измеряемой величины (см. табл. 3.3).

Классификация электрохимических методов анализа на основе протекающих на электродах процессов показана на рис. 3.7.

3.2.1. ОБЩИЕ ОСНОВЫ

Электродом называется система двух соприкасающихся токопроводящих фаз, причем одна фаза должна обладать электронной проводимостью, и по меньшей мере в одной из фаз должно быть возможно передвижение ионов. Чаще всего это обычно металл и

Таблица 3.6. Обзор используемых в электрохимических методах анализа измеряемых величин

Измеряемая величина, символ, единица измерения	Функциональная зависимость	Примечания
Напряжение U , В Потенциал электрода E , В Сила тока I , А Плотность тока i , А/см ²	$i = I/S$	S — поверхность электрода
Сопротивление (омическое сопротивление, сопротивление постоянного тока) R , Ом Удельное сопротивление σ , Ом·см	$R = U/I$ $\sigma = RA/d$	d — расстояние между электродами
Проводимость (электропроводность) G , Ом ⁻¹ Удельная электропроводность κ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ Импеданс (сопротивление переменного тока) Z , Ом	$G = 1/R$ $\kappa = 1/\sigma$ $Z = U \sim / I \sim$ $Z = Z_w + jZ_b$ $ Z = \sqrt{Z_w^2 + Z_b^2}$	Комплексное сопротивление $j = \sqrt{-1}$ $ Z $ — кажущееся сопротивление $ Z_w $ — действительное сопротивление $ Z_b $ — реактивное сопротивление R_L — индуктивное сопротивление R_C — емкостное сопротивление ω — частота переменного тока L — индуктивность C — емкость
Проводимость переменного тока Y , Ом ⁻¹	$Y = 1/Z$ $Y = Y_w + jY_b$ $ Y = \sqrt{Y_w^2 + Y_b^2}$ $Y_b = Y_L + Y_C$ $Y_L = 1/\omega L$ $Y_C = \omega C$ $Q = It$ $C = Q/U$	Комплексная проводимость $ Y $ — кажущаяся проводимость Y_w — действительная проводимость Y_b — мнимая проводимость Y_L — индуктивная проводимость Y_C — емкостная проводимость t — время
Количество электричества Q , А·с Емкость C , Ф Диэлектрическая проницаемость (относительная) ϵ , 1 Тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$, 1		

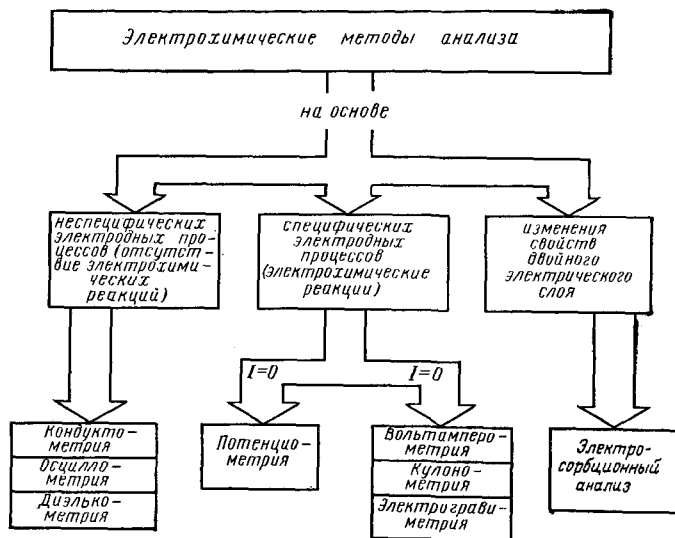
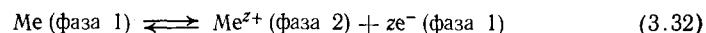


Рис. 3.7. Классификация электрохимических методов анализа.

раствор электролита. Электрохимические реакции (электродные реакции) всегда являются гетерогенными; перенос ионов и электронов через электрохимический двойной слой (рис. 3.8) сопровождается появлением фарадеевского тока I :

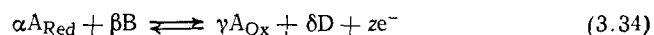


Если внешний ток не протекает через границу раздела фаз, устанавливается электрохимическое равновесие. Равновесный электродный потенциал (термодинамически определяемое равновесное значение потенциала) ε_{GI} зависит от активности ионов; эта зависимость определяется уравнением Нернста, которое для металлического электрода (уравнение 3.32) имеет вид:

$$\varepsilon_{\text{GI}} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}} \quad (3.33)$$

где ε^0 — стандартный потенциал; R — газовая постоянная; T — температура, К; F — постоянная Фарадея; z — число обмениваемых электронов.

Для наиболее общего случая редокс-электрода



следует:

$$\varepsilon_{\text{GI}} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{A}_{\text{Ox}}}^\gamma a_{\text{D}}^\delta}{a_{\text{A}_{\text{Red}}}^\alpha a_{\text{B}}^\beta} \quad (3.35)$$

Потенциал отдельного электрода измерить нельзя, поэтому измеряют разность потенциалов (ЭДС) двух электродов, электроли-

ты которых соприкасаются друг с другом. Для равновесного электродного потенциала E_{GI} редокс-электрода по отношению к нормальному водородному электроду ($E_{\text{H}} = 0 \text{ В}$) получим:

$$E_{\text{GI}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{A}_{\text{Ox}}}^\gamma a_{\text{D}}^\delta}{a_{\text{A}_{\text{Red}}}^\alpha a_{\text{B}}^\beta} \quad (3.36)$$

ЭДС ячейки, состоящей из двух электродов, складывается из потенциала анода E_{A} и потенциала катода E_{K} :

$$U = E_{\text{A}} - E_{\text{K}} \quad (3.37)$$

При прохождении тока через электрод возникает разность между потенциалом под нагрузкой ε_i и потенциалом покоя $\varepsilon_{i=0}$; происходит поляризация электродов. Разность потенциалов $\varepsilon_i - \varepsilon_{i=0}$ называется *поляризационным напряжением*. Если потенциал в отсутствие тока равен термодинамическому равновесному потенциалу ($\varepsilon_{i=0} = \varepsilon_{\text{GI}}$), то говорят о *перенапряжении* электрода η :

$$\eta = \varepsilon_i - \varepsilon_{\text{GI}} \quad (3.38)$$

Электрохимические процессы складываются из следующих частных процессов (см. рис. 3.8): 1) реакция перехода: переход носителей заряда через фазовую границу электрода; 2) процессы переноса в электролитах: подведение электрохимически активных частиц (деполяризаторов) к электродам, отвод растворимых продуктов реакции от электродов, перенос дополнительных индифферентных

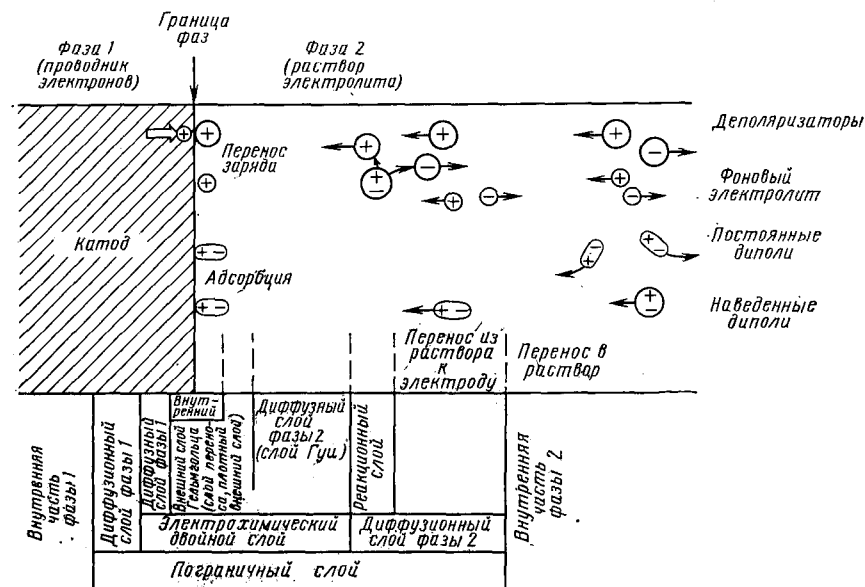


Рис. 3.8. Схема электрода.

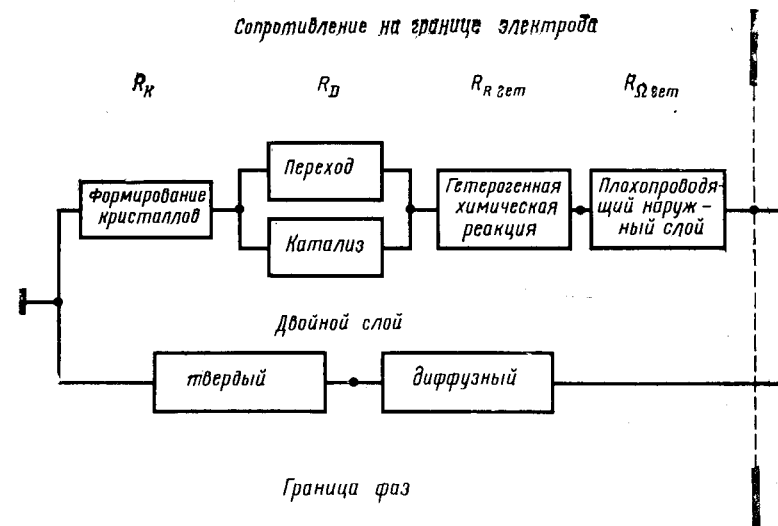


Рис. 3.9. Блок-схема поляризационных сопротивлений рабочего электрода.

ионов и диполей в раствор и к электродам; 3) сдвиг зарядов и их ориентация (емкостные эффекты); 4) предшествующие или последующие гомогенные и гетерогенные химические реакции.

Все эти отдельные стадии в различной степени замедляют общий электрохимический процесс и схематически могут быть представлены как сопротивления (рис. 3.9), вносящие свой вклад в перенапряжение. Общее перенапряжение складывается, таким образом, из отдельных вкладов:

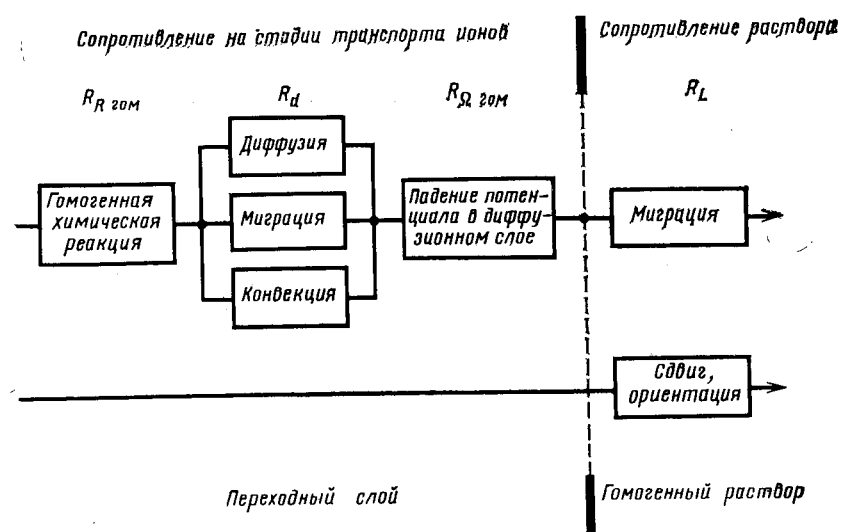
$$\eta = \eta_K + \eta_D + \eta_{R_{гет}} + \eta_{\Omega_{гет}} + \eta_{R_{гом}} + \eta_D + \eta_{\Omega_{гом}} \quad (3.39)$$

Для поляризационного сопротивления получим соответственно:

$$R_P = \left(\frac{d\eta}{di} \right)_{i=0} = R_K + R_D + R_R + R_{\Omega} + R_d \quad (3.40)$$

Из факта существования перенапряжения можно вывести два крайних случая: 1) электроды, для которых наблюдаются явления перенапряжения, называются поляризующимися электродами (идеальный случай: $\eta \rightarrow \infty$; переноса носителей заряда не происходит); 2) электроды, на которых электрохимические реакции протекают беспрепятственно, называются неполяризующимися электродами (идеальный случай: $\eta \rightarrow 0$, применимо уравнение Нернста).

Возможность реализации таких идеальных электродов зависит от материала электродов, плотности тока и, следовательно, от размера и состояния поверхности электродов, от природы электролитов, обеспечивающих проводимость, и участвующих в элект-



рохимических реакциях ионов или молекул, а также от электрохимически индифферентных добавок (фоновый электролит).

Измерение величины и установление рода перенапряжения служит источником информации о природе, количествах, строении, а также о пространственном и временном распределении веществ в гомогенных и гетерогенных системах. Кроме того, такие измерения играют важную роль при исследовании динамики процессов превращения веществ.

Измерение перенапряжения какого-либо электрода возможно лишь при измерении поляризации (перенапряжения) некоторой ячейки с помощью вспомогательного электрода (при необходимости используется дополнительный, не пропускающий тока электрод сравнения; рис. 3.10). Наиболее важные измерительные устройства для электрохимических исследований представлены на рис. 3.11 в виде эквивалентных схем. При этом каждый электрод схематически представлен соответствующей его электрохимическому двойному слою емкостью C_D и поляризационным сопротивлением R_P (уравнение 3.40).

При работе с двумя неполяризующимися электродами ($R_{P_1} = R_{P_2} = 0$; схемы 3.11г, д) не происходят никакие электрохимические реакции; налицо *электрометрический принцип анализа* в строгом смысле слова.

В электрохимических методах анализа чаще всего пользуются комбинацией из поляризующегося рабочего электрода и неполяризующегося электрода сравнения ($R_{P_2} = 0$; рис. 3.11в), реже используют поляризующийся электрод сравнения (рис. 3.11б). Зависимость R_P от концентрации является аналитической функцией

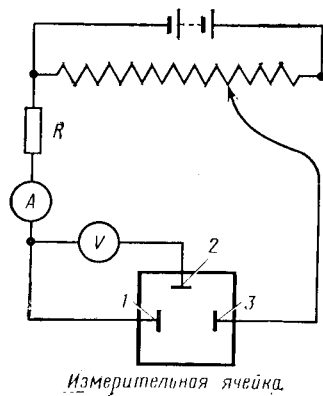


Рис. 3.10. Схема измерений потенциала токопроводящего электрода:

1 — рабочий электрод; 2 — электрод сравнения; 3 — вспомогательный электрод.

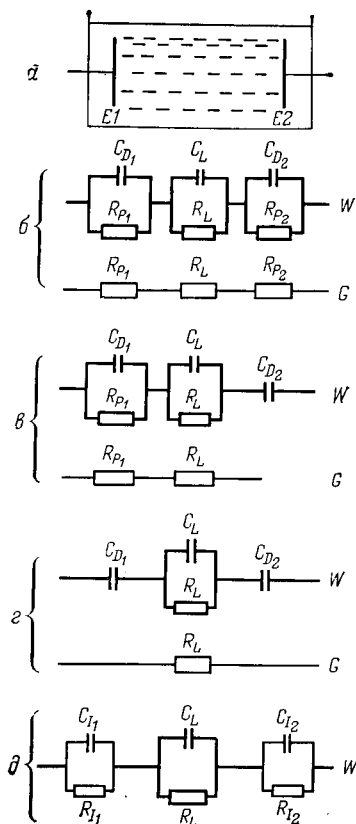


Рис. 3.11. Эквивалентные схемы для наблюдения различных электрохимических реакций и взаимодействий:

G — при постоянном токе; W — при переменном токе; а — общая схема измерительной электрохимической ячейки; б — эквивалентная схема электродных реакций с двумя поляризующимися электродами; в — эквивалентная схема электродных реакций с одним поляризующимся электродом; г — эквивалентная схема для случая отсутствия электродных реакций при соприкосновении исследуемого раствора и электродов; д — эквивалентная схема для случая отсутствия электродных реакций, когда электроды не находятся в контакте с исследуемым раствором (E1 и E2 находятся вне измерительной ячейки); C_{I1} , R_{I1} — емкость и сопротивление изолирующего слоя — стенки сосуда).

в электрохимических методах анализа. Числовые значения определяют по кривым сила тока — напряжение (рис. 3.12).

Напряжение на клеммах системы двух электродов U (постоянный ток) при прохождении тока равно

$$U = |E_1 - E_2| + IR_L = U_P + IR_L = I(R_P + R_L) \quad (3.41)$$

Поляризационное напряжение $U_P = I(R_{P1} + R_{P2})$, как разность потенциалов электродов, представляет собой наименьшее необходимое напряжение при вынужденных (несамопроизвольных) элект-

рохимических реакциях и называется поэтому также напряжением осаждения U_A . Так как в общем случае на электродах возникает перенапряжение (η_A на аноде, η_K на катоде), для требуемого напряжения разложения U_Z получим:

$$U_Z = E_{Z,A} - E_{Z,K} = (E_A + \eta_A) - (E_K + \eta_K) = U_A + \eta_A - \eta_K \quad (3.42)$$

Представленные на рис. 3.12 кривые ток — напряжение характеризуют поляризационное сопротивление и его зависимость от концентрации и поэтому пригодны для определения природы и количеств составных частей пробы.

Количества веществ, претерпевших превращение при электрохимических реакциях, рассчитывают по законам Фарадея, которые в объединенной форме дают:

$$m = \frac{QM}{zF} = \frac{ItM}{zF} \quad (3.43)$$

где M — молярная или атомная масса.

При $n = m/M$ получим:

$$I = zF(n/t) \quad \text{или} \quad I = zF(dn/dt) \quad (3.44)$$

При диффузионнозависимой силе тока электрохимической реакции для плоских электродов, перемешиваемого раствора и линейно

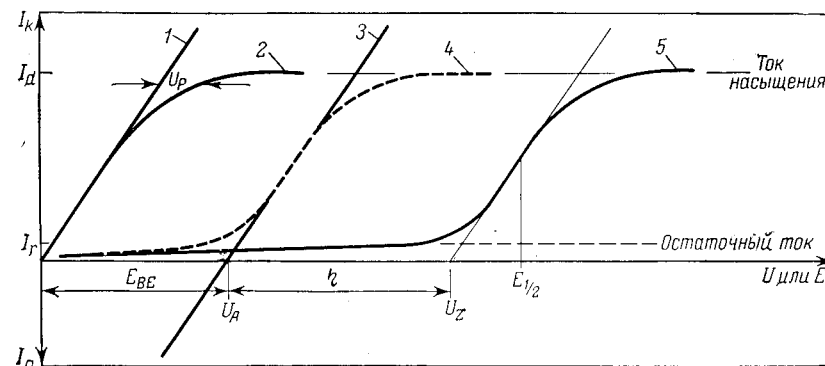


Рис. 3.12. Кривые ток — напряжение для различных комбинаций электродов:

1 — омическое сопротивление проводников первого рода; 2 — два однородных первоначально неполяризованных электрода с возрастающей концентрационной поляризацией; 3 — два различных неполяризуемых электрода; 4 — один поляризующийся и один неполяризуемый электрод; 5 — один поляризующийся и один неполяризуемый электрод при наличии перенапряжения. E_{BE} — потенциал электрода сравнения по отношению к нормальному водородному электроду; $E_{1/2}$ — потенциал полувольты; I_A — анодный ток; I_D — диффузионный ток насыщения; I_K — катодный ток; I_R — остаточный ток; U_A — напряжение выделения; U_P — напряжение поляризации; U_Z — напряжение разложения.

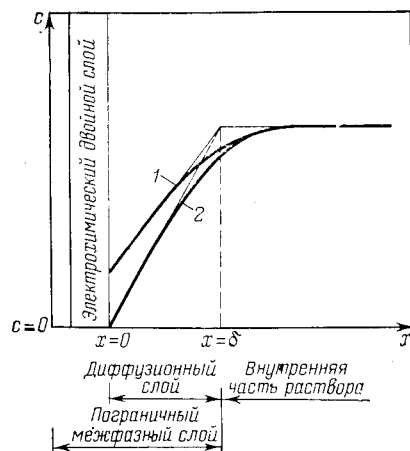


Рис. 3.13. Обусловленное диффузией падение концентрации в приэлектродном слое:

1 — диффузия; 2 — предельная диффузия.

зависящего от времени градиента концентрации (рис. 3.13) выполняется первый закон Фика:

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc}{dx} = DS \frac{c_{x \rightarrow \infty} - c_{x=0}}{\delta} \quad (3.45)$$

где D — коэффициент диффузии; S — площадь электрода.

Для предельного диффузионного тока I_d ($c_{x \rightarrow \infty} = c$; $c_{x=0} = 0$):

$$I_d = zFDS c / \delta \quad (3.46)$$

где δ — толщина диффузионного слоя.

Для кривой анодно-катодный ток — напряжение обратимого процесса получим окончательно:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_{d,k} - I}{I - I_{d,a}} \quad (3.47)$$

где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны; $I_{d,a}$, $I_{d,k}$ — анодный и катодный предельный диффузионный ток.

Литература для углубленного изучения: [51—58].

3.2.2. АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ НЕСПЕЦИФИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

3.2.2.1. Кондуктометрия

Кондуктометрия основывается на измерении электропроводности или сопротивления растворов в зависимости от концентрации. Для эквивалентной электропроводности Λ , которая складывается из

ионных проводимостей l^+ и l^- и зависит от степени диссоциации α электролита, имеем:

$$\Lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c n_e} = \alpha f_{\lambda} \Lambda_{\infty} = \alpha f_{\lambda} (l_{\infty}^+ + l_{\infty}^-) \quad (3.48)$$

где n_e — электрохимическая валентность; f_{λ} — коэффициент электропроводности.

Отсюда для чистого электролита получаем следующую аналитическую функцию

$$c = k_1 \kappa = k_2 / R_L \quad (3.49)$$

Коэффициенты пропорциональности k_1 и k_2 следуют из уравнения (3.48) и табл. 3.6. Так как здесь линейная зависимость наблюдается только при низких концентрациях (рис. 3.14), то определения целесообразнее проводить с помощью градуировочных кривых.

Если R_L измеряют при постоянном токе, то согласно уравнению (3.14) следует пользоваться неполяризующимися электродами (рис. 3.11, схема β или z) ($R_p = 0$). Лучше применять переменный ток, так как при этом исключаются изменения поверхности электродов, обусловленные протеканием электрохимических реакций, а также изменения электролита. Из рис. 3.11 z видно, что при $C_{D1} + C_{D2} = C_D$ и $R_{CL} \gg R_L$ получим эквивалентную схему, представленную на рис. 3.15 β . Последнее условие выполняется при использовании низкочастотного переменного тока — от 50 Гц (концентрированные растворы) до 1000 Гц (разбавленные растворы). Измерение производят с помощью мостика Уитстона (рис. 3.15 a), расчет по уравнению $R_L = R_V b / a$.

Так как в электропроводность вносят вклад все присутствующие ионы, то идентифицировать определенные ионы нельзя. Поэтому применение кондуктометрии ограничивается определением концентрации чистых растворов или бинарных смесей или определением общего содержания электролитов. Этот метод широко применяется, например, для определения соли в воде или жесткости воды, CO_2 в газах после поглощения $NaOH$ или содержания влаги в техническом сырье, а также для контроля производства (динамический контроль); он легко поддается автоматизации.

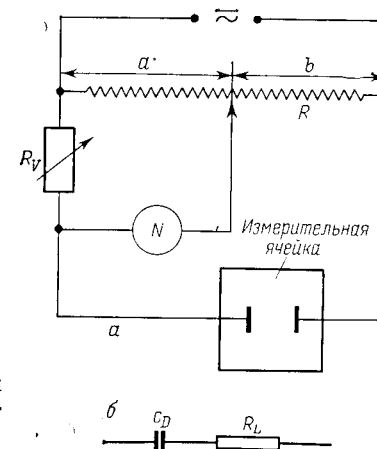


Рис. 3.15. Устройство (a) и эквивалентная схема (б) для кондуктометрических измерений:

N — нуль-инструмент.

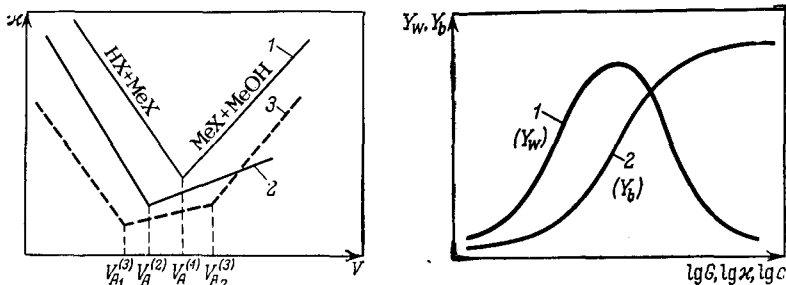


Рис. 3.16. Кривые кондуктометрического титрования: 1 — сильная кислота и сильное основание; 2 — сильная кислота и слабое основание; 3 — сильная и слабая кислота и сильное основание.

Рис. 3.17. Характеристические осциллометрические кривые измерений с емкостной ячейкой:

1 — путем измерения активного компонента; 2 — путем измерения реактивного компонента.

Измерение электропроводности особенно пригодно для определения конечной точки при титровании [59]. Кондуктометрическое титрование позволяет проследить за изменением числа ионов и ионной электропроводности, как это происходит, например, в реакциях нейтрализации, так как подвижности ионов H^+ и OH^- резко отличаются от подвижности прочих ионов. Кривые кондуктометрического титрования приведены на рис. 3.16.

Литература для углубленного изучения: [60—63].

3.2.2.2. Осциллометрия

Осциллометрия (называемая также высокочастотной кондуктометрией) служит для косвенного измерения импеданса (сопротивления переменному току) или, соответственно, проводимости по переменному току ячейки в зависимости от концентрации при наложении переменного напряжения высокой частоты, причем электроды не находятся в гальваническом контакте с электролитом.

Для измерений применяют: 1) *емкостные ячейки* (конденсаторные ячейки) с кольцеобразными проводниками, которые могут быть напылены на стенку ячейки; их эффективную емкость находят, определяя κ и ϵ пробы; 2) *индуктивные ячейки* (катушечные ячейки) с навитыми проводниками. Чаще применяются емкостные ячейки; эквивалентная схема для них соответствует схеме рис. 3.11б ($C_1 + C_L = C_I$ и $R_{I1} \gg R_{C1}$, $R_{I2} \gg R_{C2}$). Так как проводимость $Y = Y_w + jY_b$ складывается из активной и реактивной ($j = \sqrt{-1}$) частей, налицо две возможности для оценки:

1) *способ активного слагаемого*, в котором учитываются изменения активной составляющей измеряемой проводимости ячейки

$$Y_w = \frac{\omega^2 C_I^2 (1/R_L)}{\omega^2 (C_I + C_L)^2 + (1/R_L)^2} \quad (3.50)$$

2) *способ реактивного слагаемого*, учитывающий изменения реактивной составляющей проводимости по переменному току:

$$Y_b = \frac{\omega^3 C_I C_L (C_I + C_L) + \omega C_I (1/R_L)^2}{\omega^2 (C_I + C_L)^2 + (1/R_L)^2} \quad (3.51)$$

Результаты в обоих способах получают графическим путем (рис. 3.17), причем измерения следует проводить в области максимальной чувствительности (точки перегиба кривой). Аналитическая функция может быть представлена следующим общим выражением

$$c = f(Y_w) \quad \text{или} \quad c = f(Y_b) \quad (3.52)$$

Область аналитического применения та же, что и для кондуктометрии, причем преимущество осциллометрических измерений заключается в том, что здесь отсутствует влияние измерительных электродов (загрязнения, коррозия) и что вещества исследуют в герметичных сосудах (ампулах). Инструментальная сторона, однако, сложнее, чем в кондуктометрии. Осциллометрическое титрование (высокочастотное титрование) [64, 65] проводят в емкостных (RC -титрование) или в индукционных (RL -титрование) ячейках; им успешно пользуются для исследования реакций нейтрализации, осаждения и комплексообразования.

Литература для углубленного изучения: [66, 67].

3.2.2.3. Диэлькометрия

Диэлькометрия (декаметрия) основывается на непосредственном измерении диэлектрических проницаемостей с помощью высокочастотного переменного напряжения.

Для измерения C_L пригодна эквивалентная схема, показанная на рис. 3.11г при $C_{D1} = C_{D2} = 0$ и $R_L \gg R_{C_L}$. При этом для измерения диэлектрических проницаемостей требуются безэлектролитные системы ($R_L \rightarrow \infty$) или высокие частоты ($R_{C_L} = 1/\omega C_L$), для чего его проводят либо в колебательном контуре, либо с помощью емкостного мостикового устройства. Определяемую этим путем относительную диэлектрическую проницаемость

$$\epsilon = C_L / C_0 \quad (3.53)$$

рассчитывают после градуировки эталонными растворами или точными конденсаторами. Абсолютные измерения при высоких частотах возможны с помощью объемных полых резонаторов.

Хотя измерения диэлектрических проницаемостей и неспецифичны, однако, так как эти константы легко определяются с точностью до четвертого знака, их вместе с другими константами (плотностью, показателем преломления) можно использовать для идентификации чистых веществ или испытания их на чистоту.

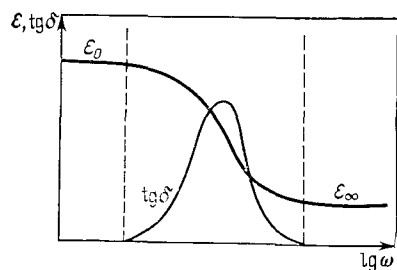


Рис. 3.18. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты.

Расчет производят с помощью градуировочных кривых по аналитической функции

$$c = f(\epsilon) \quad (3.54)$$

так как нередко наблюдаются отклонения от линейности. Диэлько-

метрические измерения пригодны и для определения конца титрования в титриметрии (декаметрическое, или диэлькометрическое титрование) [21].

Кривая зависимости ϵ от частоты обнаруживает падение статического значения (ϵ_0) в области аномальной диэлектрической дисперсии до оптического значения $\epsilon_\infty = n^2$ (n — показатель преломления, см. 3.4.2.3). В этой же области тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = I_R/I_C = 1/(\omega RC)$, соответствующий реактивной составляющей диэлектрической проницаемости, проходит через максимум (рис. 3.18). Он особенно сильно зависит от ничтожных примесей к веществу.

Качественные заключения о структуре возможны на основе дипольного момента μ , который связан с диэлектрической проницаемостью уравнением Дебая — Клаузиуса — Мосотти:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_L \left(\alpha_E + \alpha_A + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (3.55)$$

где P — мольная поляризация; M — молекулярная масса; ρ — плотность; k — константа Больцмана; α_E — поляризуемость электронного облака; α_A — поляризуемость атомных ядер; μ — постоянный дипольный момент.

Для определенных типов молекулярной симметрии дипольный момент заведомо равен нулю, тогда как дипольные моменты, отличные от нуля, путем разложения на составляющие (дипольные моменты связей и отдельных структурных групп) и векторного сложения дают возможность получать информацию о конфигурации, структуре и конформации молекул.

Литература для углубленного изучения [68—71].

3.2.3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрия представляет собою способ измерения электродных потенциалов для определения активности составных частей растворов практически без затрат тока.

Основой потенциометрических измерений служит уравнение Нернста (3.36), из которого выводится следующая аналитическая функция:

$$c = f(\exp \Delta E)_{I=0} \quad (3.56)$$

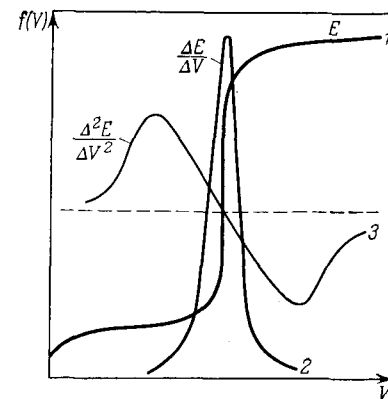
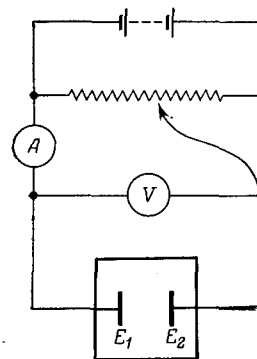


Рис. 3.19. Устройство для потенциометрических измерений (компенсационная схема Поггендорфа).

Рис. 3.20. Кривые потенциометрического титрования:

1 — по методу точки перегиба; 2 — по максимуму (минимуму); 3 — по обращению знака.

Из измеряемого клеммового напряжения (уравнение 3.41) для $I=0$ получают равновесный потенциал (ЭДС). Поэтому для потенциометрических измерений служит эквивалентная схема 3.11в при $R_{P1}=0$. Практически бесточное измерение осуществляют с помощью компенсационной схемы Поггендорфа (рис. 3.19) или с помощью измерительного прибора с высоким внешним сопротивлением.

Особенное значение в прямой потенциометрии имеет измерение рН [73—76], а также селективные измерения активности других ионов с помощью ионоселективных электродов [77—79] — стеклянных электродов, электродов с твердыми и жидкими мембранами, и в последнее время все чаще — ферментных электродов.

Широкое применение находит потенциометрическая индикация, особенно при ацидиметрическом, алкалиметрическом, оксидиметрическом титровании и в методе осаждения. И в этой области все большую роль отводят ионоселективным электродам.

Результаты получают, измеряя потенциал при постепенном добавлении определенных объемов стандартного раствора и пользуясь кривыми титрования, которые получают различными методами (рис. 3.20). С помощью дифференциальной потенциометрии можно также непосредственно измерять $\Delta E/\Delta V$. В экспрессных методах прямо указывается точка перехода. В методах, использующих переход, рабочий электрод подключают против электрода с фиксированным потенциалом перехода, устанавливаемым путем погружения его в оттитрованный стандартный раствор либо другим способом. Происходящее при прибавлении стандартного раствора изменение потенциала $\Delta E/\Delta V$ в ходе титрования измеряется

приборами для титрования (деривато-титрометры); по достижении конечной точки титрование прерывается автоматически.

Литература для углубленного изучения [72].

3.2.4. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Вольтамперометрия основывается на измерении степени поляризации электродов в присутствии депольризаторов. Для этого исследуют кривые ток — напряжение для протекающих при этом электродных реакций в зависимости от концентрации и от времени.

Функция $f(I, U, c, t)$ наглядно может быть представлена двумя трехмерными изображениями (рис. 3.21), двухмерные функциональные зависимости на которых соответствуют отдельным методам анализа. Потенциометрия здесь представлена как особый случай вольтамперии при $I=0$. [Обратите внимание на различие между вольтамперометрией: $U, I=f(c, t)$ и вольтаметрией; $U=f(c)$].

Процессам на поляризующихся электродах соответствует эквивалентная схема 3.11в при $R_{P1} \gg R_L$.

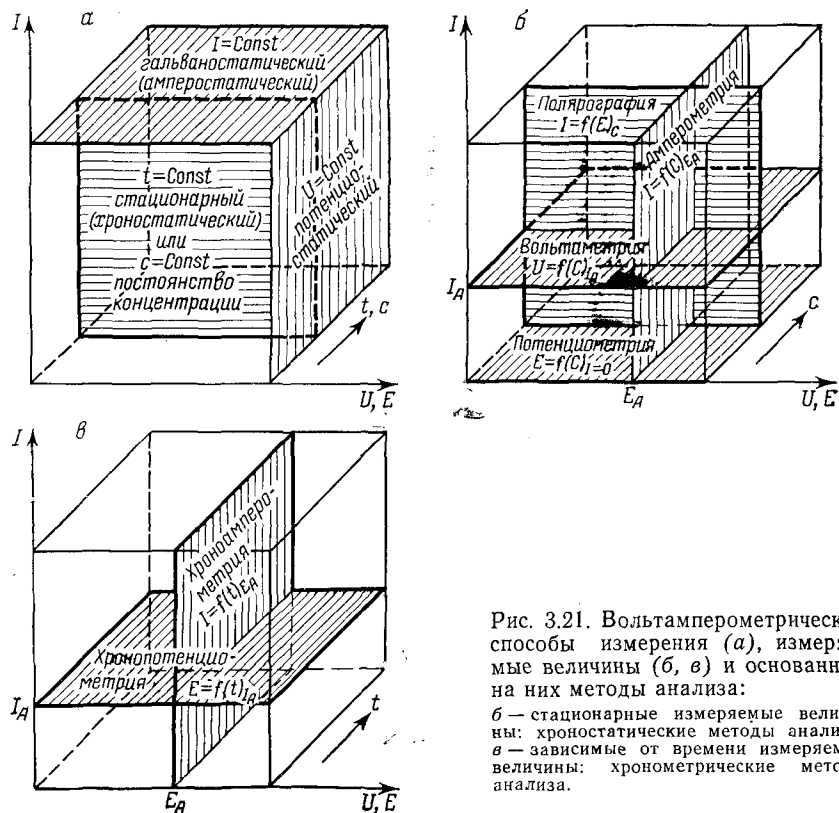
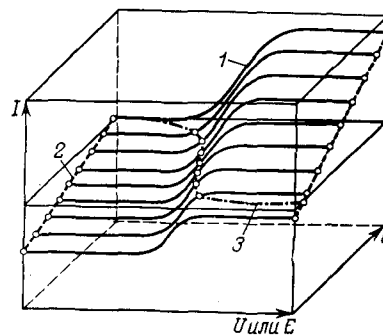


Рис. 3.21. Вольтамперометрические способы измерения (а), измеряемые величины (б, в) и основанные на них методы анализа:

б — стационарные измеряемые величины: хроностатические методы анализа, в — зависящие от времени измеряемые величины: хронометрические методы анализа.

Рис. 3.22. Вольтамперометрические кривые, получаемые при хроностатических измерениях:

1 — полярометрические или полярографические кривые; 2 — амперометрические кривые; 3 — вольтамперометрические кривые.



Характеристические вольтамперометрические кривые и их зависимость от концентрации представлены на рис. 3.22. Оценка кривых ток — напряжение для различных концентраций или для отыскания предельного диффузионного тока на микроэлектродах по уравнению (3.46) характерна для всех *полярометрических методов*. Наиболее распространенная форма применения полярометрии с капельными ртутными электродами носит название *полярографии*.

Если регистрируют не предельный диффузионный ток I_d диффундирующих к электроду ионов, но тот диффузионный ток, который возникает при растворении заранее осажденных электролизом на рабочие электроды веществ, определение осуществляется с обращением направления тока и диффузии (так называемая *инверсионная вольтамперометрия*, anodic stripping analysis). Процесс, осуществляемый на капельном ртутном электроде, носит название *инверсионной полярографии* или *полярографии по Кемюля* (рис. 3.23).

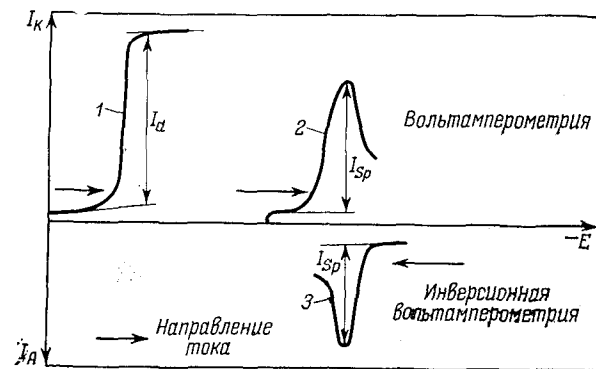


Рис. 3.23. Вольтамперометрические и инверсионные вольтамперометрические кривые ток — напряжение:

I_d — диффузионный ток насыщения; I_{sp} — пиковый ток; 1 — капельный электрод; 2, 3 — стационарный электрод.

3.2.4.1. Полярография

Полярография основана на определении природы и количеств деполаризаторов по кривым ток — напряжение с помощью капельного ртутного электрода. При этом для природы вещества характерным является потенциал полуволны $E_{1/2}$ (см. уравнение 3.47; рис. 3.12), а мера его концентрации — высота волны h (или полярографического максимума). Оценку производят с помощью градуировочных кривых, в основе которых лежит зависимость (рис. 3.24):

$$c = \kappa_{II} h \quad \text{или} \quad c = \kappa'_{II} I_{Sp} \quad (3.57)$$

где $h = I_d - I_r$; I_d — предельный диффузионный ток; I_r — остаточный ток, основной ток; I_{Sp} — пиковый ток.

Константа Ильковича $\kappa_{II}(\kappa'_{II})$ является функцией параметров ртутной капли, коэффициента диффузии и других факторов.

В классической полярографии постоянного тока измерения проводят, пользуясь устройством, изображенным на рис. 3.19. Так как соотношение сигнал/шум, а тем самым и область применения ограничены соотношением предельного диффузионного тока и емкостного тока (I_d/I_c), был разработан ряд способов полярографии постоянного и переменного тока (см. табл. 3.7 и 3.8), направленных на уменьшение I_c и увеличение I_d . При этом не только расширяется область применения, но, как правило, повышается аналитическая разрешающая способность и возможность полярографического разделения [103].

Полярография пригодна для определения почти всех неорганических катионов и ряда анионов, причем особое значение она имеет для анализа следов. Органические соединения, содержащие некоторые функциональные группы, также действуют как деполаризаторы и могут быть поэтому определены полярографически

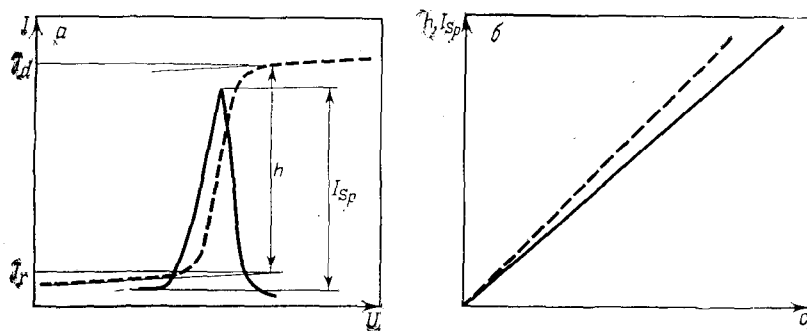


Рис. 3.24. Полярографические кривые ток — напряжение и градуировочные кривые: для полярографии постоянного тока (пунктирные линии) и переменного тока (сплошные линии).

Таблица 3.7. Обзор некоторых методов полярографии постоянного тока

1—4 — методы со ступенчато изменяющимся напряжением постоянного тока; 5—6 — методы с непрерывно изменяющимся напряжением постоянного тока; c_M/c_s — отношение концентраций матрицы и следов; t_{Reg} — время регенстрации; t_{Tp} — время падения капли (продолжительность жизни капли).

Название метода	Особенности	Аналитическая разрешающая способность N	Полярографическая разрешающая способность, c_M/c_s	Границы применимости c_E , моль/л	Литература
1. Классическая полярография постоянного тока	$I = f(E)$	10—20	50—100	$10^{-5}—10^{-6}$	[80—88]
2. Производная полярография	$\Delta I/\Delta E = f(E)$	20—60	Лучше, чем 1	$10^{-3}—10^{-4}$	
3. Дифференциальная полярография	$\Delta I = f(E)$	Лучше, чем 1	Лучше, чем 1	10^{-5}	
4. Импульсная полярография	Предварительно устанавливают частоту падения капель и измерений	—	—	10^{-6}	[89]
5. Осциллографическая полярография (импульсная полярография, метод <i>single sweep</i>)	Быстрое возрастание напряжения, причем $t_{Reg} < t_{Tp}$	—	—	$10^{-6}—10^{-7}$	[91]
6. Дифференциальная осциллографическая полярография	Два синхронно капавших капли $\Delta I = f(E)$	10—20	10^4	$5 \cdot 10^{-7}$	
7. Инверсионная вольтамперометрия/инверсионная полярография		10—20	50—100	$10^{-9}—10^{-10}$	[92, 93]

Таблица 3.8. Обзор некоторых методов полярографии переменного тока

1—3 — методы *High — level* (>50 мВ); 4—8 — методы *Low — level* (<50 мВ).

Название метод ^а	Форма наложенного переменного напряжения	Частота или время поляризации
1. Осциллографическая полярография по способу <i>multi sweep</i>	Треугольная	1—100 Гц
2. Осциллографическая полярография	Синусоидальная или прямоугольная	50 (—1000) Гц
3. Нормальная импульсная полярография	Прямоугольная	40 мс
4. Классическая полярография переменного тока	Синусоидальная	30—60 Гц
5. Квадратно-волновая полярография	Прямоугольная	100—10 ⁴ Гц
6. Производная полярография	Прямоугольная	40 мс
7. Высокочастотная полярография	Синусоидальная	10 ⁵ —10 ⁷ Гц
8. Полярография на высших гармониках (нелинейных составляющих)	Синусоидальная	30—500 Гц (основная частота)

[104]. Наряду с классическими областями применения (анализ следов, металлические и неорганические материалы) полярография приобретает все большее распространение в биохимии, медицине, а также в анализе пищевых продуктов [105].

Литература для углубленного изучения: [80—90, 94—96, 102].

3.2.4.2. Амперометрия

В амперометрии измеряют зависимость предельного диффузионного тока при постоянном потенциале $E_A > E_{1/2}$ от концентрации; измерения производят обычно на постоянном токе. Аналитическая функция

$$c = kI_d \quad (3.58)$$

сравнима с таковой для полярографии; расчет производится графически (рис. 3.25). Измерительное устройство также соответству-

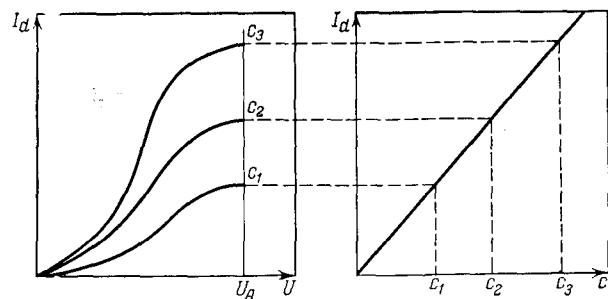


Рис. 3.25. Кривые ток — напряжение и градуировочная кривая при амперометрических измерениях.

Амплитуда, В	Аналитическая разрешающая способность, N	Полярографическая разделяющая способность c_M/c_S	Пределы применимости c_E , моль/л	Литература
0,1—2	50	100—400	10 ⁻⁶	
0,1—2	50	100—400	10 ⁻⁶	[97—99]
0—1,5	50	10 ⁴	10 ⁻⁸	[100]
0,0001—0,05	50	100—1000	10 ⁻⁵	[83, 94, 95]
0,002—0,05	10—50	10 ⁴	10 ⁻⁶ —10 ⁻⁸	[101]
0,007—0,035	10—20	10 ⁴	10 ⁻⁸	
0,001—0,035	Лучше, чем для метода 4		10 ⁻⁷ —10 ⁻⁸	[96]
0,001—0,05	—		10 ⁻⁷	[83]

ет полярографическому вплоть до конструкции электродов (см. рис. 3.19).

Амперометрией пользуются почти исключительно для индикации при объемных определениях. При этом различают:

1) *амперометрическое титрование* с поляризуемым (рабочим) электродом, которое при употреблении капельного ртутного электрода называется *полярографическим титрованием*;

2) *биамперометрическое титрование* с двумя поляризуемыми электродами (титрование с поляризационным током, *dead stop-титрование*).

Амперометрические кривые титрования показаны на рис. 3.25, биамперометрическая индикаторная кривая имеет вид, показанный на рис. 3.26.

Измерение предельного диффузионного тока при постоянном потенциале как функции времени $I_d = f(t)_E$ называют *хроноамперометрией*. Оно также пригодно для индикации в объемном анализе (*хроноамперометрическое титрование*).

Применение амперометрического титрования ограничивается в основном областью реакций осаждения и образования комплексов, тогда как биамперометрическое титрование весьма пригодно и для оксидиметрии. Преимущества амперометрических методов заключаются в применимости к

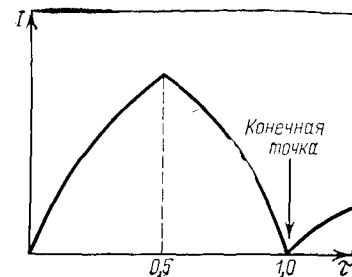


Рис. 3.26. Общий ход кривой титрования с биамперометрическим индицированием:
 τ — степень титрования.

широким интервалам концентраций вплоть до микрообласти, причем ими можно пользоваться для неводных растворов и для расплавов.

Литература для углубленного изучения: [106—109].

3.2.4.3. Вольтамметрия

Под вольтамметрией подразумевают измерение зависимости электродных потенциалов от концентрации при постоянной силе внешнего тока. Аналитическая функция имеет вид $c=f(\exp \Delta E)_1$, как и для потенциометрии, т. е. потенциометрию можно рассматривать как частный случай вольтамметрии при $I=0$.

Вольтамметрия находит применение для индикации в объемном анализе (*вольтамметрическое титрование*, гальваностатическое поляризационное титрование, или поляровольтрия). Измерения проводят преимущественно при постоянном токе с двумя поляризующимися электродами (см. рис. 3.19), либо с одним поляризующимся электродом и неполяризующимся электродом сравнения (см. рис. 3.10).

Форма кривых титрования, в зависимости от характера протекающих электродных процессов, показана на рис. 3.27.

Вольтамметрическое индизирование применяется для редоксметрического, осадительного и комплексометрического титрования, реже для реакций нейтрализации, если во взаимодействии участвует обратимая система. Вообще вольтамметрическая индикация отличается от потенциометрической более четкой точкой эквивалентности и меньшим временем измерения, а также применимостью к очень разбавленным растворам вплоть до микромолекулярных концентраций, хотя систематические погрешности титрования тем выше, чем меньше исходная концентрация растворов.

3.2.4.4. Хронопотенциометрия

Хронопотенциометрия представляет собой метод измерения изменения потенциала электрода, через который проходит ток, как функции времени $E=f(t)_1$. Определяемое графически время перехода τ (рис. 3.28) пропорционально концентрации деполаризатора, для которой аналитическая хронопотенциометрическая функция имеет вид

$$c = k_s \sqrt{\tau} \quad (3.59)$$

где константа Санда k_s определяется плотностью тока и коэффициентом диффузии. Измерительная схема показана на рис. 3.10.

Область применения хронопотенциометрии приблизительно та же, что и для полярографии, однако, как правило, к этому методу прибегают в тех случаях, когда полярография неприменима, так как инструментальные затраты и методические трудности в хроно-

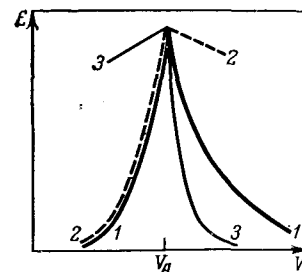


Рис. 3.27. Ход кривых вольтамметрического титрования: 1 — для случая обратимых электродных процессов; 2 — для случая необратимых электродных процессов; 3 — при применении двух поляризуемых электродов. U_A — объем в точке эквивалентности.

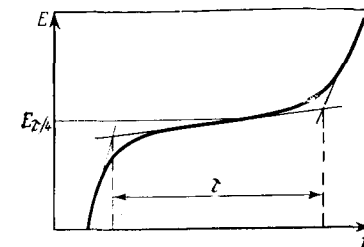


Рис. 3.28. Хронопотенциометрическая кривая: $E_{T/4}$ — потенциал четверть волны.

потенциометрии значительно больше. Методом хронопотенциометрии можно исследовать также кинетические и адсорбционные процессы; применяется и *хронопотенциометрическое титрование*.

3.2.5. КУЛОНОМЕТРИЯ

Кулонометрия основана на измерении количества электричества, необходимого для количественных электрохимических реакций. Количество вещества определяют по закону Фарадея (см. уравнение 3.43) из аналитического уравнения

$$m_A = M_A Q / (zF) \quad (3.60)$$

в предположении, что выход по току составляет 100% и что все конкурирующие электродные реакции и вторичные химические реакции исключены. Измерение можно проводить при постоянном потенциале (см. измерительную схему на рис. 3.10) или при постоянной силе тока (см. схему на рис. 3.29).

При *потенциостатической кулонометрии* (кулонометрический анализ) сила тока падает согласно уравнению

$$I = I_0 \exp \left(- \frac{DA}{8V} t \right) \quad (3.61)$$

до некоторого остаточного значения. Количество электричества Q находят интегрированием кривой $I-t$ (рис. 3.30) или, чаще, с помощью химического кулометра. Согласно уравнению (3.61), перемешивание (соответствует уменьшению δ), повышение температуры (увеличение D), малые объемы растворов и большая поверхность электродов способствуют уменьшению времени электролиза.

Потенциостатическая кулонометрия пригодна для определения всех способных восстанавливаться или окисляться ионов металлов

и всех полярографически активных органических соединений. Рабочая область, как правило, простирается от 10 до 1000 мг.

Микрокулонометрия позволяет определять меньшие количества металлов (после их концентрирования в виде амальгамы) с помощью кривых $I-t$ или кривых $I-E$ (при обратном процессе растворения). По величине потенциала пикового тока микрокулонометрия позволяет делать заключения и о природе элементов.

При **гальваностатической кулонометрии**, или **кулонометрическом титровании** (см. 3.1.3) необходимый для взаимодействия реагент получают электрохимическим путем в самой системе либо в отдельной электролитической ячейке. Определение точки эквивалентности осуществляют другим, большей частью также электрохимическим индикаторным способом. Поскольку сила тока постоянна, определение его количества сводится просто к измерению времени.

Кулонометрическое титрование пригодно главным образом для редоксиметрических определений, особенно чувствительных к кислороду воздуха веществ [Ti(III), Cr(II) или Fe(II)]. Оно применимо для определения от милли- до нанок количеств со сравнительно высокой точностью.

Литература для углубленного изучения: [110—115].

3.2.6. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЯ

Метод электрогравиметрии состоит в электрохимическом осаждении металлов или их нерастворимых соединений при пропускании постоянного тока через растворы и последующем их определении взвешиванием. Электрогравиметрически, поддерживая постоянными определенными электрические параметры, в особенности плот-

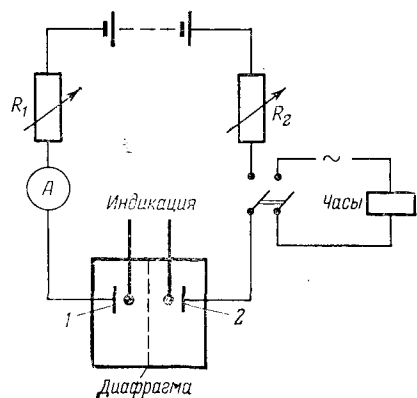


Рис. 3.29. Измерительная схема для гальваностатической кулонометрии: 1 — рабочий электрод; 2 — вспомогательный электрод.

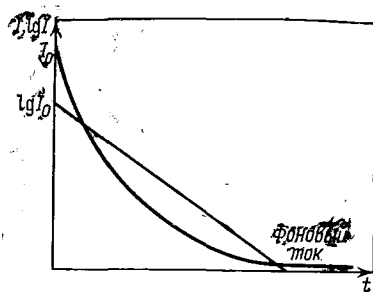
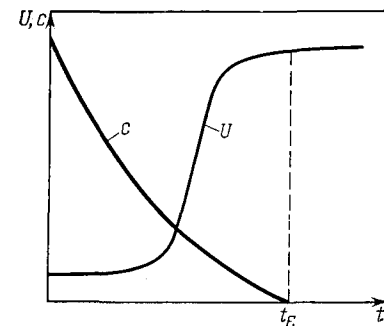


Рис. 3.30. Кулонометрические кривые ток — время.

Рис. 3.31. Изменение концентрации и напряжения во времени при электрогравиметрии на постоянном токе.



ность тока, можно проводить так называемые «абсолютные» количественные определения, так как, согласно аналитической функции

$$m_A = F m_{A\alpha\beta}; \quad F = \alpha M_A / M_{A\alpha\beta} \quad (3.62)$$

в случае осаждения металлов на катоде измеряемая величина равна аналитической ($F=1$). Предполагается, что осаждение происходит в форме прочно удерживаемого покрытия.

Электрогравиметрию в общем случае проводят при постоянной плотности тока (измерительная схема приведена на рис. 3.19). Вид зависимости напряжения и концентрации от времени показан на рис. 3.31. При повышении температуры и сильном перемешивании осуществляется **скоростной электролиз** [117]. В таком виде электрогравиметрия не позволяет разделять составные части с близкими потенциалами, поскольку последние зависят от концентрации (уравнение Нернста 3.36). Напротив, **электрогравиметрия при постоянном или регулируемом потенциале** допускает специфическое осаждение различных составных частей в определенных интервалах напряжений (зоны осаждения). Измерительная схема приведена на рис. 3.10.

Разделение металлов путем осаждения на ртутном электроде нередко используют для концентрирования в методе инверсионной вольтамперометрии.

Так называемый **внутренний электролиз** (электролиз в короткозамкнутом контуре) проводится без наложения внешнего напряжения и основывается на осаждении (цементации) более благородного металла менее благородным на катоде короткозамкнутого гальванического элемента. Внутренний электролиз также можно проводить в скоростной форме; схема показана на рис. 3.32.

Электрогравиметрия применяется как метод разделения (см. 2.1.3) и определения металлов, главным образом, меди.

Электрография, или анодное растворение металлических поверхностных слоев при регулируемых электрических параметрах, представляет собой своего рода инверсионную электрогравиметрию. Пользуясь методом электрографических отпечатков на фильтровальной бумаге, пропитанной электролитом (рис. 3.33), можно не только качественно определять состав, но и морфологию поверхности, особенно трещины и другие дефекты материала.

Литература для углубленного изучения: [116].

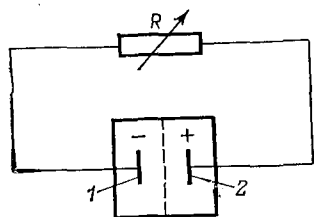


Рис. 3.32. Измерительная схема для внутреннего электролиза:

1 — рабочий электрод; 2 — вспомогательный электрод.

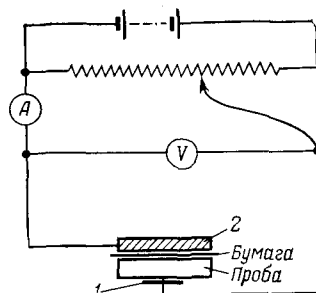


Рис. 3.33. Измерительная схема для электрографического анализа:

1 — рабочий электрод; 2 — вспомогательный электрод.

3.2.7. АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ ЯВЛЕНИЙ В ДВОЙНОМ СЛОЕ

Электросорбционный анализ основан на измерении изменений емкости двойного слоя C_D вследствие адсорбции и десорбции поверхностно-активных веществ и связанного с этим появления емкостного тока. При этом не протекают никакие электрохимические процессы.

Для емкостного тока имеем:

$$I_C = \frac{dE}{dt} \left(C_D + E \frac{dC_D}{dE} \right) + E \frac{dC_D}{dt} \quad (3.63)$$

В электрокапиллярной нулевой точке E_N концентрация поверхностно-активного вещества (ПАВ) достигает максимума. При более положительном (или более отрицательном) потенциале происходит вытеснение этого вещества дипольными молекулами растворителя, причем одновременно с возрастанием емкости двойного слоя возникают связанные с потерями ПАВ дополнительные емкости, проявляющиеся на кривой (рис. 3.34) в виде максимумов, зависящих от концентрации.

Аналитическая функция может быть представлена в виде

$$C_A = f(C_D) \quad \text{или} \quad C_A = f(I_C) \quad (3.64)$$

Измерения чаще всего проводят в полярографических устройствах для переменного тока.

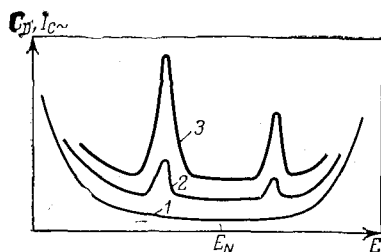


Рис. 3.34. Схематическое изображение кривых в электросорбционном анализе:

1 — проводящий солевой раствор, не содержащий поверхностно-активных веществ; 2 и 3 — солевые растворы с различным содержанием поверхностно-активных веществ, $c_{(3)} > c_{(2)}$; E_N — электрокапиллярная нулевая точка.

С помощью электросорбционного метода получают неспецифическую аналитическую информацию; как правило, метод применим лишь для определения концентрации ПАВ.

Литература для углубленного изучения: [118].

3.3. АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Термический анализ основывается на процессах, сопровождающихся изменениями энтальпии. Измеряемые величины сопоставлены в табл. 3.9; при постоянном режиме отвода или возрастания энтальпии в качестве измеряемой величины иногда можно использовать время t .

Процессы взаимодействия с энергией в форме теплоты и основанные на них принципы анализа приведены схематически на рис. 3.35. Наиболее частое аналитическое применение находят термические эффекты, являющиеся причиной или следствием химических реакций, так как всякое изменение в вещественной системе связано с обменом термической энергии.

В физических процессах изменение энтальпии имеет место при фазовых превращениях (скрытые теплоты), при переходе вещества из одной модификации в другую, а также при других процессах, связанных с изменением сил межмолекулярного взаимодействия, например при растворении или разбавлении.

Таблица 3.9. Обзор величин, измеряемых при термических принципах анализа

Измеряемая величина, символ, единица измерения	Функциональная зависимость	Примечания
Температура T , К		Температура по Цельсию $\theta = T - T_0$ (в °C), $T_0 = 273,15$ К
Количество тепла Q , Дж; кал	$Q = C\Delta T = mc\Delta T$	1 кал = 4,1868 Дж C — теплоемкость, Дж/К c — удельная теплоемкость, Дж/(г·К)
Теплопроводность λ , Дж/(см·К)	$\lambda = Q/(l\Delta T)$	
Энтальпия ΔH , Дж; кал	$\Delta H = \sum \Delta H_i = \sum n\Delta H^*$	$\Delta H_{пл}$ — энтальпия плавления (замерзания) $\Delta H_{исп}$ — энтальпия испарения (конденсации) $\Delta H_{возг}$ — энтальпия возгонки $\Delta H_{пр}$ — энтальпия превращения $\Delta H_{разб}$ — энтальпия разбавления $\Delta H_{см}$ — энтальпия смешения $\Delta H_{рк}$ — энтальпия реакции
Мольная энтальпия ΔH^* , Дж/моль; кал/моль		

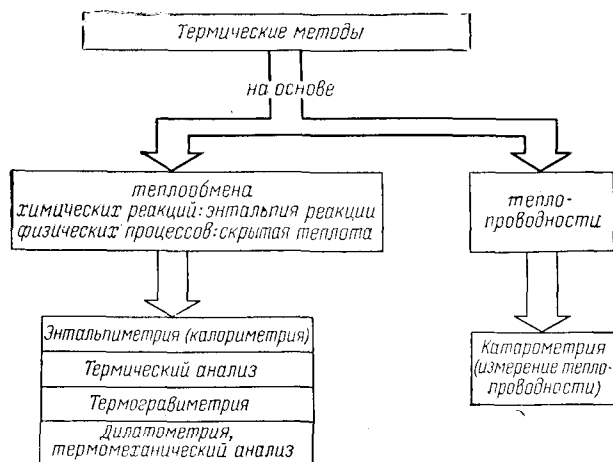


Рис. 3.35. Классификация термических методов анализа.

Методы термического анализа (в форме *методов термической индикации*) служат как для прямых определений, если из термических или энтальпиметрических величин непосредственно можно получить аналитическую информацию, так и для контроля химических превращений. Термическая энергия находит применение для возбуждения реакций, особенно разложения и окисления, которые регулируются термически измеряемыми величинами, но для получения аналитической информации нуждаются в привлечении других измерительных величин (*термогравиметрия*; см. 3.1.2; *термоволюмометрия* и *термоманометрия*, см. 3.1.4).

Исследования температурной зависимости определенных параметров пробы, например линейных или объемных размеров, электрических, магнитных или оптических свойств, которые могут быть обусловлены структурными изменениями, не являются в прямом смысле термическими методами анализа; они основаны на особых формах изменения структуры в зависимости от температуры (см. 4.4.4). Примерами подобных методов исследования служат высокотемпературная отражательная спектроскопия (см. 3.4.3.2.1), высокотемпературная дифракция рентгеновских лучей (см. 3.4.2.2.1) и высокотемпературная микроскопия (см. 3.4.2.1).

3.3.1. ОБЩИЕ ОСНОВЫ

Термические эффекты всегда связаны с теплообменом. Принимаемая ($\Delta H > 0$) или отдаваемая ($\Delta H < 0$) энтальпия определяется уравнениями:

$$\Delta H = C\Delta T = mc\Delta T = nMc\Delta T \quad (3.65)$$

Обмениваемая энтальпия складывается из всех энтальпийных вкладов системы в целом (см. табл. 3.9). При этом следует учитывать

эквивалентную механической работе энтальпию ($\Delta H_{\text{мех}}$, например при перемешивании), а также теплообмен с окружающей средой ($\Delta H_{\text{обм}}$).

Для характеристики процесса охлаждения систем во времени применим закон охлаждения Ньютона:

$$T = T_{\text{окр}} + (T_0 - T_{\text{окр}}) \exp\left(-\frac{A}{C} t\right) \quad (3.66)$$

где A — константа охлаждения в кал/(с·К); $T_{\text{окр}}$ — температура окружающей среды; T_0 — начальная температура.

Результаты представляют в виде кривых охлаждения (рис. 3.36).

Из уравнения (3.65) следует, что при выбранных соответствующим образом постоянных условиях опыта количества веществ можно определять *энтальпиметрическим* или *термометрическим* путем. При химических реакциях при мольной энтальпии реакции ΔH_R^* теплообмен (см. табл. 3.9) протекает согласно уравнению

$$C\Delta T = n\Delta H_R^* + \sum \Delta H_j \quad (3.67)$$

Энтальпии реакций при этом можно определять сравнительными измерениями:

$$\Delta H_{R_2}^* = \Delta H_{R_1}^* \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \frac{n_1}{n_2} \quad (3.68)$$

Для качественной идентификации веществ важны определяемые термометрически узловые точки, в которых происходит изменение энтальпии. Они находятся на кривых давления пара (рис. 3.37). Если исследуемая проба представляет собой многофазную систему, то по сдвигу узловых точек ΔT , зависящему от концентрации (вследствие коллигативных свойств идеальных растворов), содер-

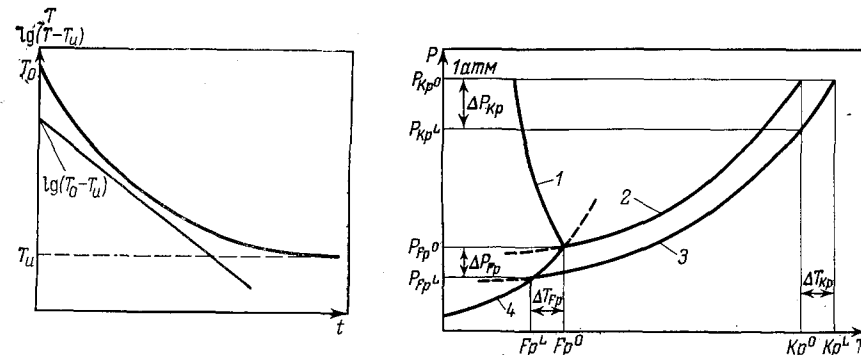


Рис. 3.36. Кривые охлаждения в отсутствие термических эффектов.

Рис. 3.37. Диаграмма состояния раствора и чистого растворителя:

1 атм = 101325 Па; 1 — кривая плавления растворителя; 2 — кривая кипения растворителя; 3 — кривая кипения раствора; 4 — кривая возгонки растворителя.

жащееся в них количество вещества можно определить по первому закону Рауля:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p_0 - p_L}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (3.69)$$

где Δp — понижение давления пара; p_0 — давление пара растворителя; p_L — давление пара раствора; n_1 , n_2 — число молей растворителя и раствора (см. рис. 3.37).

Литература для углубленного изучения: [119—122].

3.3.2. ЭНТАЛЬПИМЕТРИЯ (КАЛОРИМЕТРИЯ)

Энтальпиметрический, или калориметрический анализ представляет собой определение количества веществ или других эквивалентных характеристик по разностям температур, соответствующим изменениям энтальпии. Согласно уравнению (3.67), аналитическая функция выразится в виде

$$c = a\Delta T + b \quad (3.70)$$

где $a = C/(\Delta H_R^* V)$; $b = - \sum \Delta H_j/(\Delta H_R^* V)$.

При проведении измерений избыток селективно реагирующего компонента вводят (впрыскивают) в раствор пробы сразу и в концентрированной форме. Изменение (в результате реакции) энтальпии системы при прочих постоянных условиях вызывает повышение температуры, которое, при известной мольной энтальпии реакции, допускает определение концентрации по уравнению (3.70). Более употребителен графический способ с применением градуирования; этим путем определяют и энтальпии реакций.

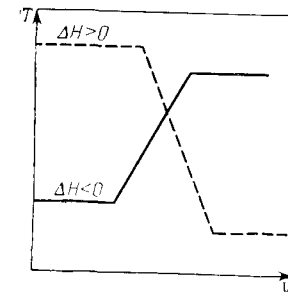
В соответствии со способом измерения пользуются также названиями *термометрический анализ, или энтальпиметрия прямого впрыскивания* [123].

Определение энтальпии реакции сгорания при сжигании в избытке кислорода в калориметрической бомбе по традиции чаще называют *калориметрией*. Этот метод применяют преимущественно для органических веществ. Выделяющееся при реакции тепло передается находящейся в калориметре определенной массы воды, за изменением температуры которой затем следят в течение известного промежутка времени. Расчет осуществляется с помощью сравнительных измерений.

Энтальпиметрические или калориметрические измерения предоставляют информацию о природе и количествах составных частей вещественных систем. Особенно часто калориметрические измерения служат для определения имеющих практическое значение характеристик смесей веществ, например теплоты горения.

В *дифференциальной калориметрии* пользуются дифференциальным устройством из двух калориметрических элементов — измерительного и сравнительного (или стандартного). Метод позво-

Рис. 3.38. Кривые термометрического титрования.



ляет более точно определять элементный состав и тепловые величины и, кроме того, делать определенные качественные выводы о структуре полимеров, например о степени их кристалличности, доле различных форм полимера, степени разветвленности полимерной цепи.

При *термометрическом, или энтальпиметрическом титровании* связанное с ΔH_R изменение температуры используют для индикации в объемных определениях [23], наблюдая ΔT или T как функцию объема титранта (рис. 3.38). При постоянной скорости прибавления титранта нередко регистрируют $T=f(t)$. Для быстрого установления химического и термического равновесия при термометрическом титровании необходимо интенсивное перемешивание.

Широкое применение энтальпиметрии обусловлено тем, что все реакции всегда сопровождаются заметным изменением энтальпии, которое и в случае незначительных разностей температур можно точно и быстро измерить термисторами. Термическое титрование легко может быть автоматизировано [124].

Литература для углубленного изучения [120, 121, 125, 126].

3.3.3. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Под термическим анализом (ТА) подразумевают измерение температуры пробы в зависимости от количества подводимого или отводимого тепла. Практически чаще всего измеряют температуру как функцию времени, при постоянном во времени изменении энтальпии. На получаемых при этом диаграммах (рис. 3.39) обнаруживаются все изменения агрегатного состояния, фазовые переходы и происходящие реакции.

Определение температуры плавления ($T_{пл}$) и температуры кипения ($T_{кип}$) пригодно для характеристики веществ с определенными узловыми точками. Особенно надежен при идентификации твердых веществ метод *смешанных проб*, когда исследуемый образец смешивают с заведомо чистым веществом (Боззиус, Кофлер).

Для высокополимерных веществ характерны не определенные температуры плавления, но *интервалы плавления и размягчения*, которые могут дать информацию и о составе, и степени сшивки и кристалличности.

Жидкости качественно исследуют по их *температурам кипения*; количественные выводы о составе жидких смесей возможны на основании диаграмм кипения $V=f(T_{кип})$ (см. 2.2.2.1). Кроме того, количественное определение веществ возможно по уравнению (3.65) по скрытым теплотам.

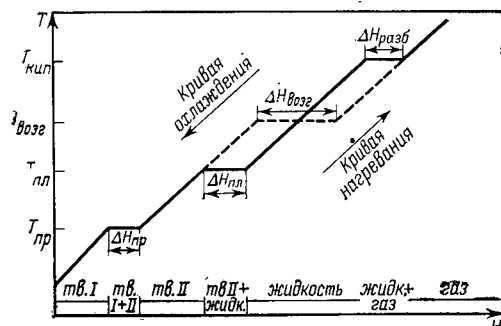


Рис. 3.39. Идеализированная $T—H$ -диаграмма.
При постоянной скорости подвода тепла может быть представлена как $T—t$ -диаграмма.

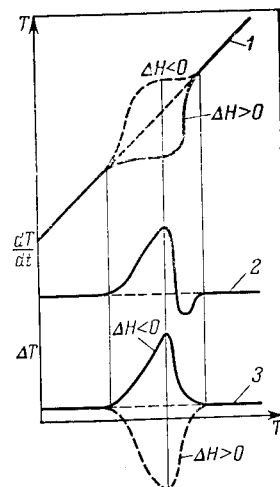


Рис. 3.40. Кривые нагревания в различных термических методах анализа: 1 — обычный термический анализ; 2 — деривационный термический анализ; 3 — дифференциальный термический анализ.

Большое значение имеет определение точек превращения на $T—t$ -диаграммах, дающее информацию о структурных изменениях в твердых телах. Так как на температуру превращения сильно влияют загрязнения, то измерение $\Delta T_{пр}$ оказывается весьма чувствительным методом испытания твердых веществ на чистоту. Графическое представление узловых точек и температур превращения дает фазовые диаграммы одно- и многокомпонентных систем (см. 2.2.2; рис. 2.3, 2.4 и 2.6), из которых можно получить информацию о составе систем.

Изменение энтальпии вследствие химических реакций или фазовых превращений приводит к появлению на $T—t$ -диаграммах критических точек (для чистых веществ) или точек перегиба (для смесей) (рис. 3.40, кривая 1). Поэтому простой термический анализ в том случае, когда переход совершается в значительном температурном интервале, оказывается нечувствительным. В таких случаях удобнее пользоваться дифференциальными методами; регистрация производной $dT/dt=f(t)$, показанная на рис. 3.40 (кривая 2), называется *деривационным термическим анализом* (дТа).

Экспериментально легче осуществима дифференциальная регистрация $\Delta T=f(t)$ или $\Delta T=f(T)$. Это основа *дифференциального термического анализа* (ДТА), при котором измеряют разность температур исследуемой пробы и какого-либо инертного вещества (рис. 3.40, кривая 3). Современные приборы снабжены устройством для автоматического программирования температуры.

В общем ДТА на основе характерных экзо- и эндотермических переходов и реакций допускает лишь качественное суждение о веществах или их смесях. Главное применение он находит для ана-

лиза неорганических веществ, преимущественно минералов, технических глин и силикатов, а также полимеров. Количественную информацию в принципе можно извлечь из площади пиков на кривых, однако они плохо воспроизводимы. Поэтому для количественных выводов, как правило, прибегают к дифференциально-калориметрическим измерениям.

На положение узловых точек чистых веществ влияют ничтожные примеси. Этим можно воспользоваться для определения концентрации растворов и для определения молекулярных масс. В случае идеальных растворов (масса растворенного вещества должна быть значительно меньше массы растворителя, $m_A \ll m_L$ и $p_A \leq p_0$) понижение давления пара по уравнению (3.69) должно быть пропорционально числу частиц. По второму закону Рауля между концентрацией и смещением узловой точки существует линейная зависимость:

$$c = \frac{\rho_L}{E} \Delta T_F \quad (3.71)$$

где E — мольное понижение узловой точки; ρ_L — плотность раствора.

Связь между смещением узловой точки, понижением давления пара и осмотическим давлением π раствора выражается следующим уравнением:

$$\Delta T_F = E \frac{1000}{M_L} \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{E}{\rho_L R T} \pi \quad (3.72)$$

На этом основаны четыре метода определения молекулярных масс и концентраций (см. табл. 3.10).

Изменение числа частиц при химических реакциях можно определить при помощи *криоскопического титрования* [27]. Определение конца титрования криоскопическим способом проводят по кривым титрования $\Delta T_{пл}=f(V)$ методом таяния или замерзания.

Нагревание может приводить не только к определенным точкам перехода, но, если вещества термически нестабильны, — к выделению летучих компонентов или к разложению (термическая деградация, пиролиз). Образующиеся при этом продукты обычно характеризуют с помощью других методов анализа, чаще после разделения (например, газохроматографического, масс-спектрометрического, волюмометрического, катарометрического).

В этой связи метод *горячей вакуумной экстракции* (термоэкстракция) приобретает все большее значение, в особенности для определения C, O, H и N в металлах и других твердых веществах. Комбинация термоэкстракции летучих компонентов, газофазного переноса и нанесения на тонкие слои для хроматографии, дополненная термическим фракционированием и фракционированным улавливанием, называется *термофрактографией* [135].

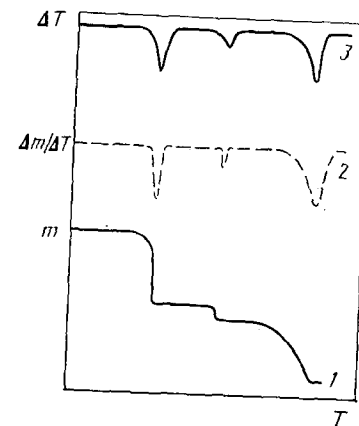
Термические реакции в газовой фазе имеют значение, главным образом, при сжигании органических веществ в токе кислорода,

Таблица 3.10. Методы анализа, основанные на смещении узловых точек и изменении давления пара растворов

M_A — молекулярная масса вещества А; m_A — масса вещества А; n_L — число молей растворителя; m_L — масса растворителя; E_D — молярное понижение точки замерзания, криоскопическая константа; E_S — молярное повышение температуры кипения, эбуллиоскопическая константа

Метод	Явление	Аналитическая функция для определения		Константа
		молекулярной массы	числа частиц	
Тенсиметрия	Относительное понижение давления пара	$M_A = \frac{m_A \rho_L}{n_L \Delta p} = E_D \frac{m_A}{m_L} \frac{1000}{\Delta p} \rho_0$	$c = \frac{\rho_L}{E_D} \frac{\Delta p}{\rho_0}$	$E_D = \frac{M_L}{1000}$
Криоскопия	Понижение температуры замерзания	$M_A = E_G \frac{m_A}{m_L} \frac{1000}{\Delta T_{пл}}$	$c = \frac{\rho_L}{E_G} \frac{\Delta T_{пл}}{\Delta T_{пл}}$	$E_G = \frac{RT_{пл}^2 M_L}{1000 \Delta H_{пл}^*}$
Эбуллиоскопия	Повышение температуры кипения	$M_A = E_S \frac{m_A}{m_L} \frac{1000}{\Delta T_{кип}}$	$c = \frac{\rho_L}{E_S} \frac{\Delta T_{кип}}{\Delta T_{кип}}$	$E_S = \frac{RT_{кип}^2 M_L}{1000 \Delta H_{разб}^*}$
Осмометрия	Осмотическое давление	$M_A = RT \frac{m_A}{m_L} \frac{1000 \rho_L}{\pi}$	$c = \frac{\pi}{E_0} \frac{\rho_L}{\rho_0}$	$E_0 = RT$

Рис. 3.41. Дериватографические кривые:
1 — термогравиметрия (ТГ); 2 — дифференциальная термогравиметрия (ДТГ); 3 — дифференциальный термический анализ (ДТА).



чем пользуются для определения С, Н и N (см. органический элементный анализ [47, 48]).

Качественные исследования путем испытания на горючесть применяют для пластических масс, а для характеристики бензинов и масел определяют температуру воспламенения.

Литература для углубленного изучения: [127—134].

3.3.4. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ

Термогравиметрия (ТГ) заключается в измерении изменений массы пробы в зависимости от температуры. Она позволяет изучать физические или химические процессы, происходящие при изменении температуры (реакции разложения, процессы окисления, сушки, поверхностные реакции).

Аналитическую величину Δm определяют непосредственно с помощью термовесов по термогравиметрическим кривым (рис. 3.41, кривая 1).

В дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) регистрируют первую производную $\Delta m/\Delta T = f(T)$ (рис. 3.41, кривая 2), которая позволяет более отчетливо наблюдать изменения массы.

Надежные результаты получают при помощи дериватографии, которая представляет собой комбинацию термогравиметрии, термического анализа и дифференциального анализа (рис. 3.42).

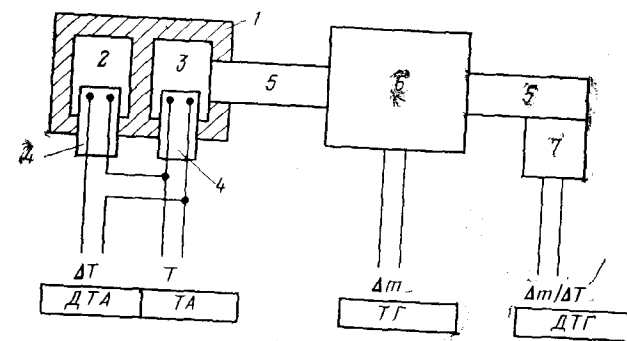


Рис. 3.42. Схема дериватографа:

1 — печь; 2 — инертное вещество; 3 — проба; 4 — термоэлементы; 5 — плечи коромысла; 6 — весы; 7 — магнитная катушка.

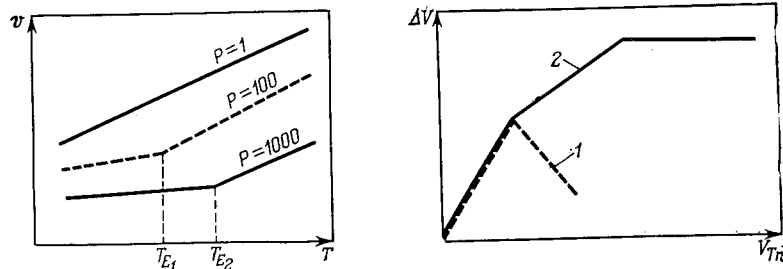


Рис. 3.43. Зависимость удельного объема v от температуры при различной степени полимеризации (P):

T_E — температура замерзания.

Рис. 3.44. Кривая дилатометрического титрования одноосновной (1) и двуосновной (2) кислоты основанием.

Термогравиметрические методы часто применяют для определения содержания влаги в пробах, причем удается различать адсорбированную и связанную воду; широкое поле применения — анализ полимеров, для которых эти методы позволяют определять относительную стабильность, качественный и количественный состав. Летучие продукты, нередко образующиеся при термогравиметрических исследованиях, часто исследуют далее хроматографическим и масс-спектроскопическим методом.

Литература для углубленного изучения: [120—122, 136].

3.3.5. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термомеханический анализ (ТМА) изучает влияние тепловой энергии на механические свойства проб. С точки зрения аналитика он представляет собой термический метод анализа, с помощью которого можно определять преимущественно структурные изменения. При фазовых переходах меняется коэффициент линейного расширения α и, вследствие этого, относительный прирост объема или длины

$$\Delta l = \alpha \cdot \Delta T \quad (3.73)$$

Из термомеханических методов анализа практическое значение имеет почти только одна *дилатометрия*, изучающая изменения линейных или объемных размеров образца в зависимости от температуры. Она применяется, главным образом, для исследования полимеров и дает информацию о тепловом расширении, в том числе и при механической нагрузке. Кроме того, дилатометрия позволяет делать выводы о степени полимеризации и степени кристалличности (рис. 3.43).

Дилатометрически определяют также изменения объема растворов. Согласно теории Дебая — Хюккеля, они зависят от концентрации

$$a\sqrt{c} + bc = \Delta V - V_0 \quad (3.74)$$

где a , b — специфические константы, характеризующие вещества.

В настоящее время этим пользуются лишь для установления конечной точки при *дилатометрическом титровании* [28]. При этом прослеживают зависимость изменения объема раствора ΔV или пропорционального ему изменения длины Δl от объема стандартного раствора V_{Tn} (рис. 3.44).

Важную качественную информацию о структуре дает и изучение температурной зависимости вязкости (*пенетрометрия*), а именно, о степени полимеризации и степени сшивки полимеров и их кристалличности.

Литература для углубленного изучения: [120, 121].

3.3.6. КАТАРОМЕТРИЯ

Катарометрия основана на измерении теплопроводности газовых смесей как функции их состава. При этом содержание определяемого газового компонента при малых концентрациях прямо пропорционально относительному изменению теплопроводности газаносителя $\Delta\lambda/\lambda$:

$$\gamma = k\Delta\lambda/\lambda \quad (3.75)$$

где λ — мольная доля.

Измерение проводят в специальных ячейках, в которых тепло проводящего сопротивления, в зависимости от теплопроводности омываемой газовой смеси, отводится по-разному, что вызывает соответствующее изменение сопротивления. Последнее можно определять через пропорциональное изменение силы тока. Однако, как правило, пользуются более чувствительным измерением сопротивления с помощью мостика Уитстона (рис. 3.15а). Вместо металлических сопротивлений чаще пользуются чувствительными термисторами. Во всех случаях необходима градуировка с помощью эталонных смесей.

Катарометрия находит широкое применение для анализа технических газовых смесей, причем в качестве газаносителя используются водород или гелий. Кроме того, катарометры являются наиболее употребительными детекторами в газовой хроматографии (см. 2.2.3.2.2).

Литература для углубленного изучения: [137].

3.4. АНАЛИЗ, ОСНОВАННЫЙ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ С ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИЛИ КОРПУСКУЛЯРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Взаимодействие электромагнитного или корпускулярного излучения с частицами образца может быть упругим или неупругим (см. 1.3.3). Упругие взаимодействия лежат в основе *оптических волновых* явлений и вызывают изменение направления распространения электромагнитных волн или энергетически эквивалентных частиц, кинетическая энергия которых остается, однако, неизменной (см. табл. 1.6). За исключением рефрактометрических методов, во всех остальных речь идет о принципах отображения в широком смысле слова.

При неупругих взаимодействиях определенный обмен энергией между излучением и частицами исследуемого образца протекает на основе *квантово-оптических* процессов. При этом в ходе измерения получают сигналы, которые в регистрируемом спектре располагаются в соответствии с их энергией. При этом в любом случае речь идет об ограниченной части *электромагнитного спектра*, охватывающего чрезвычайно широкую область энергий. На рис. 3.45, наряду с областями электромагнитного спектра, перечислены соответствующие им формы внутренней энергии и основанные на них принципы анализа. Последние объединяются под общим понятием *спектроскопии*.

3.4.1. ОБЩИЕ ОСНОВЫ

Спектры заключают в себе двухмерную аналитическую информацию, в которой закодированы природа и количество энергетических переходов энергии в атомах и молекулах. *Частоты* или *длины волн* характеризуют при этом природу веществ или их структурных элементов, а соответствующие *интенсивности* поставляют количественную информацию.

Качественную информацию о структуре получают из всего спектра в целом; спектры молекул нередко обозначают как «*отпечатки пальцев*». Измерительные величины, используемые при спектроскопических принципах анализа, сопоставлены в табл. 3.11.

Энергетический обмен между электромагнитным излучением и пробой осуществляется в форме дискретных квантов энергии. На основе квантового соотношения Планка обмен описывается постулатом Бора о частотах излучения

$$\Delta E = E_n - E_n = h\nu \quad (3.76)$$

При теоретическом рассмотрении спектров, особенно в связи с правилами отбора, энергетические состояния принято представлять в форме термов. Для разности термов ΔF имеем:

$$\Delta F = \bar{\nu} = \Delta E/(hc) \quad (3.77)$$

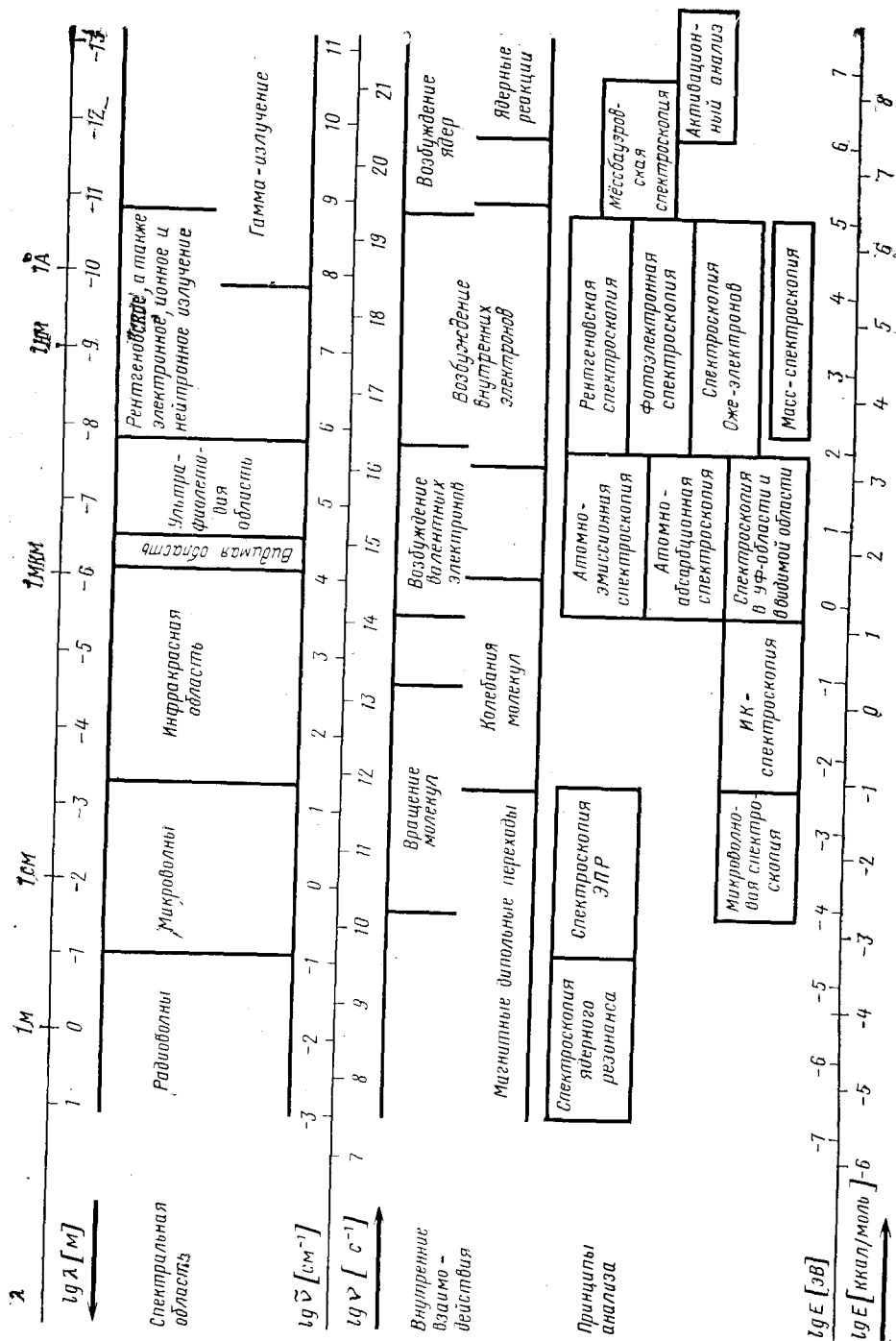


Рис. 3.45. Электромагнитный спектр и методы анализа, основанные на взаимодействиях с электромагнитным или корпускулярным излучением.

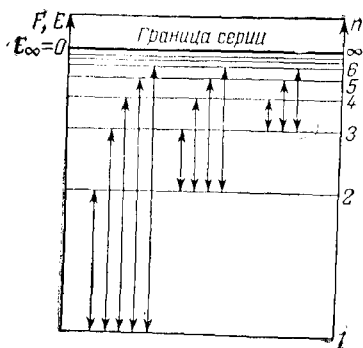


Рис. 3.46. Схема термов:
E — энергия; F — терм.

При анализе спектров различного типа разность термов выражают через квантовые числа, соответствующие данному спектральному интервалу. На рис. 3.46 приведена общая схема термов с возможными энергетическими переходами без учета правил отбора. В зависимости от направления этих переходов различают *испускание* (эмиссию) и *поглощение* (абсорбцию).

Эмиссионные спектры, или *спектры испускания*, возникают при возвращении возбужденных атомов в основное состояние с испусканием квантов излучения.

Абсорбционные спектры, или *спектры поглощения*, возникают при обратных энергетических переходах благодаря поглощению излучения источника с непрерывным спектром. Спектры испускания и поглощения соответствуют друг другу по положению сигналов, они относятся друг к другу как фотографические позитив и негатив.

Таблица 3.11. Обзор измерительных величин, встречающихся в спектроскопических принципах анализа

Измеряемая величина, символ, единица измерения	Функциональная зависимость	Примечание
Длина волны λ , мкм; нм, Å		
Волновое число $\bar{\nu}$ см ⁻¹	$\bar{\nu} = 1/\lambda$ (3.78)	
Частота ν , с ⁻¹ ; Гц	$\nu = c/\lambda$ (3.79)	$c = 2,99793 \cdot 10^8$ м/с (скорость света в вакууме)
Энергия излучения E, Дж; эВ	$E = h\nu = hc/\lambda$ (3.80)	$h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с (квант действия Планка)
Термическая энергия E, Дж	$E = 1/2 kT$ (3.81)	$k = 1,380 \cdot 10^{-23}$ Дж/К (константа Больцмана); T — число степеней свободы внутренней энергии
Кинетическая энергия E _к , Дж; эВ	$E_k = 1/2 m \bar{v}^2$ (3.82)	m — масса частицы \bar{v} — средняя скорость частицы 1 эВ = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж 1 эВ = $8067,5$ см ⁻¹
Длина волны де Бройля λ , нм; Å	$\lambda = h/mv$ (3.83)	
Интенсивность I		

Переход из возбужденного поглощением состояния в обычное происходит либо путем безызлучательных процессов релаксации (в общем случае — процессов соударений), либо путем излучения. Если излучение спонтанно, говорят о *флуоресценции*, при замедлении отдачи энергии — о *фосфоресценции*.

В соответствии с механизмом возбуждения флуоресцентные сигналы ν_F должны лежать при более низких значениях энергии, нежели соответствующие сигналы поглощения ν (закон Стокса): $\nu_F \leq \nu_A$. Случай $\nu_F = \nu_A$ соответствует резонансной флуоресценции. Если, однако, наряду с возбуждающим излучением на систему оказывает воздействие дополнительный источник энергии, могут появиться так называемые антистоксовские линии или полосы.

Интенсивность спектральных линий определяется заселенностью рассматриваемых уровней энергии и вероятностью переходов между ними. Последние описываются квантовомеханическими правилами отбора.

Для соотношения заселенностей при термодинамическом равновесии выполняется распределение Больцмана:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \exp \left(- \frac{E_1 - E_0}{kT} \right) \quad (3.84)$$

где N_1, N_0 — число частиц в энергетических состояниях E_1 и E_0 при температуре T ; g_1, g_0 — статистические веса соответствующих уровней энергии.

Для невырожденных энергетических состояний $g_1/g_0 = 1$.

Вырождением называют случай, когда различные стационарные состояния обладают одинаковой энергией, а следовательно и дают одинаковые частоты. Вырождение может сниматься электрическим и магнитным полем.

Отношение заселенностей при данной температуре определяется расстоянием между уровнями энергии. Согласно уравнениям (3.80) и (3.81) (см. табл. 3.11), термической энергии (энергетическому состоянию при нормальной температуре) частиц соответствует волновое число ≈ 100 см⁻¹; поэтому для всех спектроскопических методов в области $\bar{\nu} > 100$ см⁻¹ основное состояние оказывается существенно более заселенным, нежели возбужденные состояния, тогда как при $\bar{\nu} \leq 100$ см⁻¹ заселенности выравниваются; в этом случае температура оказывает сильное влияние на соотношение заселенностей.

Форма спектроскопических сигналов в большинстве случаев может быть описана функцией Гаусса или Лоренца (рис. 3.47), причем, согласно уравнению (3.76), ширина сигнала $\Delta\nu$ должна стремиться к нулю. В действительности, однако, ширина линий имеет конечные значения, которые могут быть довольно большими.

Прежде всего, для каждой спектральной линии, в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга, выполняется соотношение

$$\delta E \cdot \delta t \geq h/(2\pi) \quad (3.85)$$

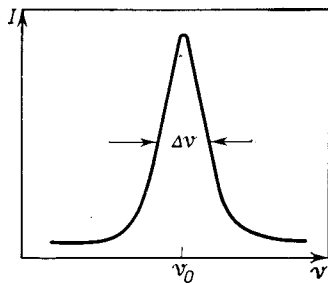


Рис. 3.47. Форма спектральной линии.

согласно которому точность, с которой может быть определена энергия отдельного уровня, зависит от времени жизни δt возбужденного состояния; с учетом уравнения (3.80) для *естественной ширины линии* $\delta \nu_N$ получим:

$$\delta \nu_N \geq 1/(2\pi \cdot \delta t) \quad (3.86)$$

Она увеличивается при всех процессах, которые уменьшают δt . Это, в первую очередь, безызлучательная потеря энергии при столкновении с другими частицами (расширение в результате соударений). Поэтому естественная ширина линий зависит от давления.

Уширение сигнала может быть вызвано и другими причинами; важнейшие из них следующие: 1) движение частиц относительно излучения, выражающееся в *доплеровском уширении* $\delta \nu_D$:

$$\delta \nu_D = \nu \frac{v}{c} = \frac{\nu}{c} \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (3.87)$$

2) уширение вследствие *неразрешенной тонкой структуры* $\delta \nu_F$ линий; оно объясняется тем, что переходы с малой энергией возбуждаются совместно или вырождением во внешнем или кристаллическом поле; 3) тип спектрального прибора и, прежде всего, системы разложения света и приемника излучения; эти уширения $\delta \nu_A$, обусловленные *инструментальными факторами*, можно в известных пределах регулировать.

Таким образом, для экспериментально наблюдаемой ширины линии получим:

$$\Delta \nu_{\text{эксп}} = \delta \nu_N + \delta \nu_D + \delta \nu_F + \delta \nu_A \quad (3.88)$$

где влияние отдельных членов различным образом сказывается при различных спектроскопических методах.

Литература для углубленного изучения: [138—142].

3.4.2. АНАЛИЗ, ОСНОВАННЫЙ НА УПРУГИХ И КВАЗИУПРУГИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

3.4.2.1. Микроскопический анализ

Под микроскопией подразумевают увеличение малых или весьма малых областей объекта с помощью многоступенчатой проекционной системы. Увеличение ограничено *разрешающей способностью* δ , которая означает расстояние между двумя точками объек-

та, какое еще удастся различить с помощью микроскопа:

$$\delta = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (3.89)$$

где $n \sin \alpha$ — числовое значение апертуры; n — показатель преломления среды между пробой и объективом микроскопа.

Обычно применяют двухступенчатые проекционные системы (схема показана на рис. 3.48). В зависимости от положения источника света различают 1) *микроскопию в проходящем свете* и 2) *микроскопию в отраженном свете* (эмиссионную, или *отражательную*).

Согласно уравнению (3.89) разрешающая способность оптических микроскопов составляет 100—300 нм. Дальнейшее уменьшение путем применения более коротковолнового (рентгеновского) излучения невозможно из-за отсутствия подходящей системы линз. Напротив, вследствие волновых свойств частиц возможно применение электронных и ионных пучков.

Электронные микроскопы построены по тому же принципу, что и оптические, но вместо оптических линз используются электромагнитные. Так называемые *обычные электронномикроскопические методы*, основанные на *применении проходящего излучения* (просвечивания) и использующие волновую природу электронов, допускают исследование объектов в форме тонких слоев толщиной лишь порядка 100 нм (*электронные микроскопы высокого напряжения* — до нескольких мкм). Если такие объекты не удается изготовить с помощью ультрамикротомы, нередко готовят отпечатки поверхностного рельефа различными способами (напыление оксидов, ла-

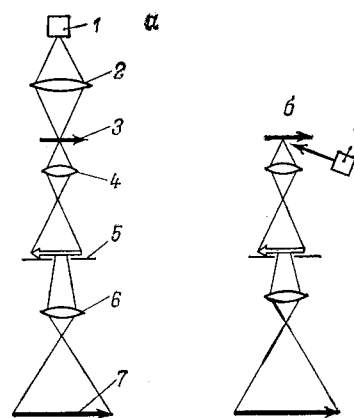


Рис. 3.48. Схема хода лучей в обычном оптическом или электронном микроскопе (а) и в отражательном или эмиссионном электронном микроскопе (б): 1 — источник света или электронов; 2 — конденсорная система; 3 — объект; 4 — объектив; 5 — промежуточное изображение; 6 — проекционная система; 7 — изображение, наблюдатель.

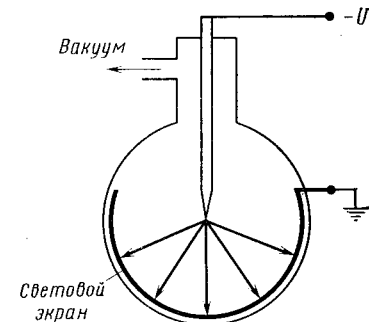


Рис. 3.49. Принципиальная схема микроскопа с электронным или ионным полем. Последний вместо сферического имеет плоский световой экран.

Таблица 3.12. Обзор методов оптической, электронной и ионной микроскопии

Метод	Способ получения изображения и характер изображения	Образование контрастной картины, распознавание областей объекта	Предел разрешения δ , нм	Аналитическая информация
1. Оптическая микроскопия в проходящем свете	Общая поверхность с помощью проходящего через объект света	По отражению и поглощению	200—300	Топография поверхностей, макроструктурные исследования (текстура)
2. Оптическая микроскопия в отраженном свете	Общая поверхность с помощью отраженного от объекта (или испускаемого им) света	См. п. 1		См. п. 1
Фазово-контрастная микроскопия				
Интерференционная микроскопия	См. п.п. 1 и 2	По показателям преломления		Идентификация фаз
УФ-микроскопия		См. п. 1	100—200	См. п. 1
3. Просвечивающая электронная микроскопия	Общая поверхность с помощью проходящего через объект излучения	По рассеянию электронов	2—10	Топография поверхностей, структурный анализ, реальные структуры, процессы образования и разрушения поверхностей
Электронная микроскопия высокого напряжения			0,2—1	
4. Эмиссионная электронная микроскопия	Общая поверхность с помощью испускаемого объектом излучения	По вторичной электронной эмиссии	10—50	См. п. 3; дополнительно идентификация фаз
5. Отражательная электронная микроскопия	Общая поверхность с помощью отраженных лучей	По отражению электронов	20	Топография, структурный анализ, реальные структуры
6. Растровая электронная микроскопия	Возбуждение в малых областях объекта вторичного электронного излучения	См. п. 4	10—50	См. п. 3; дополнительно определение природы и количеств составных частей (распределение)
7. Зеркальная электронная микроскопия	Электростатическое отражение пучка электронов малыми областями объекта	По поверхностным потенциалам	100—200	См. п. 5; неодинаковая проводящая способность
8. Микроскопия электронного поля	Испускание электронов объектами в форме тонких пиков в сильных электрических полях	По локальной силе поля и эмиссии электронов	2	Изображение плоскостей кристаллической решетки и атомов, форма адсорбированных частиц
9. Просвечивающая ионная микроскопия	Общая поверхность с помощью проникающих ионов	По рассеянию ионов		См. п. 3
10. Эмиссионная ионная спектроскопия	Общая поверхность с помощью испускаемых ионов	По вторичной ионной эмиссии	200—1000	См. п. 5 и картину распределения определенных элементов
11. Растровая ионная микроскопия	Возбуждение вторичной эмиссии малыми областями объекта	См. п. 10	1000	См. п. 5; дополнительно природа и количества составных частей
12. Микроскопия ионного поля	Отражение и частично ионизация поляризованных в сильном поле атомов газа на тонких остриях объекта	В сильных локальных полях	0,1—0,3	Изображение плоскостей кристаллической решетки и отдельных атомов

ков, углерода, техника декорирования и т. д.); электронномикроскопическое исследование таких отпечатков (реplik) дает информацию топографического характера.

Непосредственное исследование поверхностей возможно при помощи специальных методов электронной и ионной микроскопии (табл. 3.12), в которых играют роль неупругие взаимодействия между излучением и поверхностью образца. Эти методы, наряду со сведениями о структуре, позволяют получать данные о природе и количестве составных частей пробы и поэтому приобретают все большее значение. В настоящее время в имеющихся в продаже приборах реализуется принцип сочетания микроскопа с анализирующим устройством — *растровый электронный микроскоп — электроннолучевой микроанализатор (ESMA; см. 3.4.4.1.1) и растровый ионный микроскоп — вторично-ионный микроанализатор или масс-спектрометр (SIMA и SIMS; см. 3.4.3.4).*

В разработанном Мюллером методе *полевой электронной и ионной микроскопии (FEM и EIM)*, позволяющем наблюдать расположение плоскостей в кристаллической решетке и отдельные атомы, в отличие от прочих методов используется одноступенчатая проекционная система [152]. Практическое применение ограничивается исследованием монокристаллических образцов в виде тонких металлических игл («усов») (рис. 3.49). Вследствие большей массы ионов длина волны де Бройля для них существенно меньше, чем для электронов, что выражается в значительно лучшей разрешающей способности микроскопа с ионным полем. Переход к полю более сильному, чем это требуется для получения изображения, приводит к испарению пробы. При сочетании с мощным *времяпролетным масс-спектрометром* (см. 3.4.3.4) это позволяет наблюдать отдельные атомы.

Литература для углубленного изучения: [143—151].

3.4.2.2. Дифрактометрические методы анализа

Дифрактометрия основана на получении дифракционной картины кристаллов, по которой определяют качественные и количественные структурные параметры.

По отношению к рентгеновскому или корпускулярному излучению кристалл ведет себя как дифракционная решетка, если длина волны излучения соизмерима с межатомными расстояниями. Узлы решетки действуют как центры рассеяния, служащие источниками элементарных волн; эти волны интерферируют, давая отражения различных порядков n (рис. 3.50а). Для этого необходимо, чтобы разность хода лучей $2d \sin \theta$, которые «отражаются» от различных плоскостей решетки, составляла целое число, кратное длине волны используемого излучения (рис. 3.50б). Из этого закона отражения Брегга — Вульфа для постоянной решетки d имеем:

$$d = n\lambda / (2 \sin \theta) \quad (3.90)$$

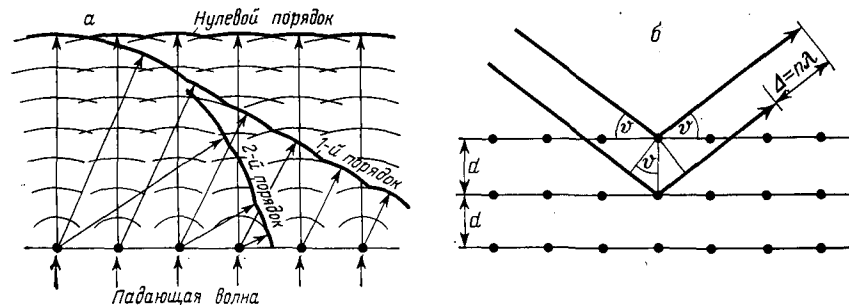


Рис. 3.50. Интерференция рентгеновских лучей.

Это соотношение описывает дифракцию как рентгеновских лучей, так и волн де Бройля, соответствующих отдельным элементарным частицам.

3.4.2.2.1. Дифракция рентгеновских лучей

Важнейшие методы дифракции рентгеновского излучения сопоставлены на рис. 3.51. Согласно уравнению (3.90), они позволяют определять структуру, варьируя длину волны, т. е. применяя полихроматическое излучение (метод Лауэ), или изменяя угол брегговского отражения θ (метод вращающегося кристалла, порошковый метод). В методе вращающегося кристалла различные плоскости решетки поочередно вводятся в положение, в котором происходит отражение, а при применении тонкодисперсных кристаллических порошков или поликристаллических проб (например, проволоки), в положениях отражения по отношению к первичному лучу всегда находятся все возможные плоскости решетки.

Из дифракционной картины можно получить следующую информацию.

1) Появление и резкость отражений позволяют судить о кристаллической структуре и степени кристалличности веществ.

2) По положению и интенсивности дифракционных линий можно определить все структурные параметры (элементы симметрии, трансляции, пространственные группы, кристаллографический класс, тип решетки и постоянные решетки), а также их изменения с температурой (коэффициенты расширения, превращения решеток).

3) Сложная совокупность данных о положении, интенсивности и тонкой структуре дифракционных линий позволяет получать сведения о макроструктурных характеристиках (размер зерна, текстура, отдельные фазы), состояниях напряжения, плотности дислокаций, о температурных колебаниях элементов решетки и характеристической температуре θ металлов.

Метод	Применяемое излучение	Образец	Принципиальная схема прибора	Дифракционная картина	Аналитическая информация
1. Метод Лауэ*	Полихроматическое	Тонкие монокристаллические диски или монокристаллы*			Отношения симметрии в кристалле (кристаллографический класс), углы между отражающими плоскостями решетки
2.1. Метод вращающегося кристалла	Монохроматическое	Монокристалл			Вид и размеры элементарной ячейки (кристаллографический класс, постоянные решетки), наружная и внутренняя симметрия (пространственные группы), особые свойства (структура волокон и т. д.)
2.2. Гониометрический метод	Монохроматическое	Монокристалл	Как в п. 2.1 или 3 при синхронном вращении кристалла и пленки или счетчика		
3. Метод Дебая — Шерера*	Монохроматическое	Кристаллический порошок			Отношения симметрии (кристаллографический класс) и постоянные решетки для систем высокой симметрии (кубическая, тетрагональная, гексагональная), природа и количество составных частей путем сравнения

Рис. 3.51. Важнейшие дифракционные методы.

* В том числе и способ обратной съемки, при котором наблюдаются только очень большие углы рассеяния. Обозначения: B — диафрагма; F — фотопластинка или пленка; K — кристаллическая проба; P — первичное излучение.

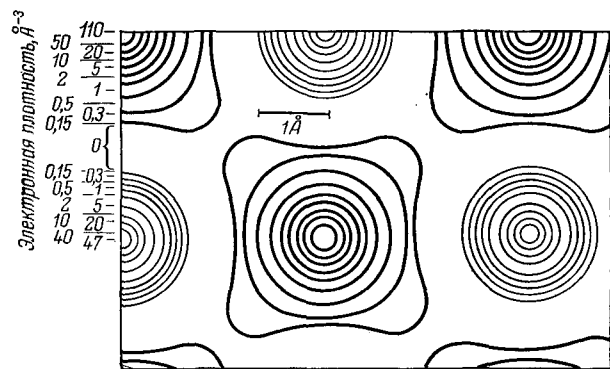


Рис. 3.52. Распределение электронной плотности в кристалле хлористого натрия. Интегрирование по отдельным ионам дает 10 электронов вокруг Na и 18 электронов вокруг Cl, т. е. указывает на наличие истинных ионов.

4) Количественную информацию о структуре получают из интенсивностей всех отражений, которые оценивают с помощью гармонического анализа Фурье.

При определении количественных структурных параметров молекулярных кристаллов трудность состоит в том, что молекулы (элементы решетки), вследствие их конечных размеров, выступают из плоскости симметрии. Это означает, что дополнительные плоскости, образуемые концевыми атомами, обуславливают сдвиг отражений по фазе. Получаемые интенсивности $I(hkl)$ зависят от размера молекул, их формы и положения в кристалле; эти параметры могут быть выражены через так называемые структурные факторы $F(hkl)$:

$$I(hkl) = |F(hkl)|^2 K(\theta) \quad (3.91)$$

где $K(\theta)$ — поправочный член, зависящий от угла отражения.

В наиболее общем случае структурные факторы — это комплексные величины, сложным образом зависящие от электронных плотностей $\rho(xyz)$. Определение их, составляющее предмет полного структурного анализа, возможно лишь посредством синтеза Фурье, который, как правило, требует применения ЭВМ. На рис. 3.52 показано распределение электронных плотностей в кристалле хлорида натрия.

Так как рентгеновские лучи рассеиваются электронами внешней оболочки и так как рассеивающая способность атомов возра-

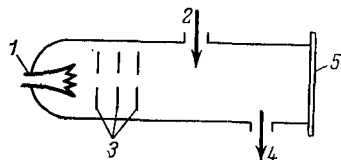


Рис. 3.53. Прибор для дифракции электронов в газах:
1 — источник электронов; 2 — ввод исследуемого газа;
3 — ускоряющие сетки; 4 — к вакуум-насосу; 5 — фотопластина.

стает с увеличением их порядкового номера, положение атомов водорода рентгенографически установить не удастся. Это, однако, возможно путем дифракции элементарных частиц, так как в этом случае действуют иные критерии.

Литература для углубленного изучения: [153—157, 159, 160].

3.4.2.2. Дифракция электронов

В отличие от рентгеновского излучения электроны рассеиваются в основном атомными ядрами. Эффективное сечение в этом случае значительно больше, чем при дифракции рентгеновских лучей, поэтому дифракция электронов имеет следующие особенности: 1) ввиду более высокой интенсивности интерференции существенно уменьшается время облучения; 2) ввиду заметного поглощения электронов твердые вещества можно исследовать в проходящем луче лишь в виде тонких слоев или малых кристаллов; кроме того, необходим вакуум ($>10^{-2}$ Па); 3) представляется возможным исследовать газы [163] (рис. 3.53), структуры, изменяющиеся во времени, и положение атомов водорода; 4) наряду с упругим процессом рассеяния заметную роль играют неупругие взаимодействия.

Для исследований с помощью дифракции электронов пригодны метод Лауэ (для тонких слоев) и метод Дебая — Шерера (для кристаллических порошков, частиц дыма и газов). Точность определения достигает 10^{-3} нм для длин связей и 1° (17,45 миллирадиан) для валентных углов.

Помимо классических значение приобрели также два новых метода дифракции электронов: *отражательная дифракция медленных электронов*, LEED (Low Energy Electron Diffraction) и *отражательная дифракция быстрых электронов*, RHEED или HEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction).

Исследования методом RHEED позволяют осуществить структурный анализ поверхностей твердых тел; при этом электроны с энергией от 10 до 1000 кэВ достигают поверхности под очень малым углом (скольжение). В то время как идеально плоские поверхности только отражают, на грубых поверхностях происходит также и трансмиссионная дифракция (аналогично случаю, рассмотренному Лауэ [161]; рис. 3.54). Особый интерес представляют комбинированные приборы, на которых, помимо RHEED, одновременно можно проводить исследования поверхностей и другими ме-



Рис. 3.54. Отражательная дифракция быстрых электронов для идеально плоских (а) и грубых (б) поверхностей.

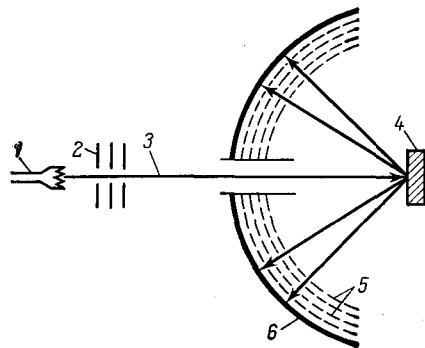


Рис. 3.55. Схема прибора, основанного на отражательной дифракции медленных электронов:

1 — источник электронов (раскаленный катод); 2 — ускоряющие сетки; 3 — первичный пучок (E_0); 4 — кристалл; 5 — сетки с тормозящим напряжением, меньшим E_0 ; 6 — светящийся экран с коллекторным напряжением.

тодами (электронная микроскопия, электронная спектроскопия Оже и LEED).

Для исследований методом LEED применяют энергии

электронов 0—200 эВ. Электроны почти не проникают внутрь решетки и рассеиваются преимущественно наружным слоем атомов. Получаются двухмерные изображения поверхности пробы. Для этого необходим сверхвысокий вакуум (10^{-6} — 10^{-8} Па). При давлениях $p > 10^{-5}$ Па поверхность покрывается слоем адсорбированного вещества, структуру которого можно, таким образом, подвергнуть исследованию. При энергии электронов $E > 150$ эВ образуются отражения и от нижележащих слоев, и возникает трехмерная дифракционная картина.

Прибор LEED изображен на рис. 3.55; регистрация рассеянных электронов осуществляется с помощью люминесцентного экрана. На расположенные перед экраном сетки подается разное напряжение, так что поверхности экрана достигают только упруго рассеянные электроны.

Литература для углубленного изучения: [160, 162, 164].

3.4.2.2.3. Дифракция нейтронов

Нейтроны рассеиваются ядрами атомов, причем рассеивающая способность всех ядер — величины одного порядка. Кроме того, взаимодействие магнитного момента нейтрона с моментами ядер и электронов (см. 3.4.3.3) вызывает рассеяние второго рода.

Нейтронные пучки достаточной интенсивности можно получать лишь при помощи ядерных реакций. Их затем затормаживают до тепловых скоростей в замедлителях, так что длина волны де Бройля для них достигает 0,1—0,2 нм. После отражения на кристаллических фильтрах (Be, Pb, Si и др.) пучок нейтронов становится в значительной степени монохроматическим. Для регистрации служат счетчики нейтронов с BF_3 , так как нейтроны не действуют на фотографический слой.

Отличительной особенностью при использовании нейтронов в структурных исследованиях является возможность непосредственной локализации легких элементов, точного различения атомов с близкими атомными номерами и точного определения параметров теплового движения атомов в кристаллической решетке. Помимо

того, оказывается возможным исследование ближнего порядка в жидкостях и магнитной структуры твердых тел.

В целом дифракция нейтронов дает более детальную и более точную информацию, нежели дифракция рентгеновских лучей и электронов, однако она требует значительно более сложной аппаратуры и более сложна в интерпретации. Поэтому, как правило, предварительно следует получить всю возможную информацию о структуре с помощью рентгеновской дифракции.

Литература для углубленного изучения: [165—168].

3.4.2.2.4. Дифракция ионов

Дифракционная картина наблюдается и при взаимодействии образца с ионными пучками. Для достижения необходимой скорости пригодны ускорители частиц, чаще всего генераторы ван-де-Граафа ($E_k = 0,2$ —10 МэВ). Как и в других дифрактометрических методах, можно пользоваться как проходящим, так и отраженным пучком.

Дифракция ионов, в отличие от других дифракционных методов, дает возможность получать, помимо обычных кристаллографических данных, также и подробную информацию о реальной структуре. Эффект каналирования (channeling) позволяет распознавать дислокации, избыточные ионы, вакансии, а также локализовать посторонние ионы. Кроме того, можно получать информацию о природе и числе структурных элементов решетки. Это объясняется тем, что в основе дифракции ионов лежат квазиупругие взаимодействия. При упругом соударении между ионом и ядром-мишенью (рис. 3.56) по закону соударений сумма кинетических энергий обоих партнеров остается постоянной, но энергия рассеянных ионов изменяется:

$$E = E_0 - E_T' \quad (3.92)$$

причем потеря энергии E_T' иона является характерной для массы и, следовательно, для вида рассеивающего ядра-мишени.

С помощью электростатических анализаторов энергии получают спектр кинетических энергий (рис. 3.57; см. 3.4.4.1). В качестве ионов для структурных исследований преимущественно применяют протоны; для элементного анализа предпочтитель-

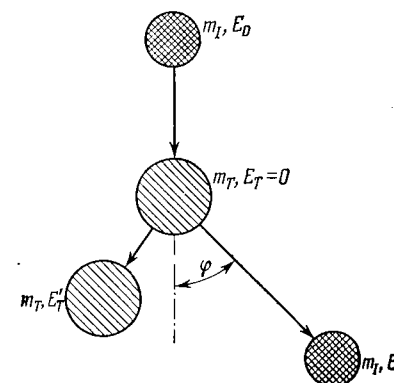


Рис. 3.56. Упругое столкновение тяжелого иона с ядром-мишенью:

E_0 , E_T — кинетические энергии сталкивающихся частиц до удара; E , E_T' — кинетические энергии после столкновения; m_I , m_T — массы иона и ядра-мишени; φ — угол рассеяния.

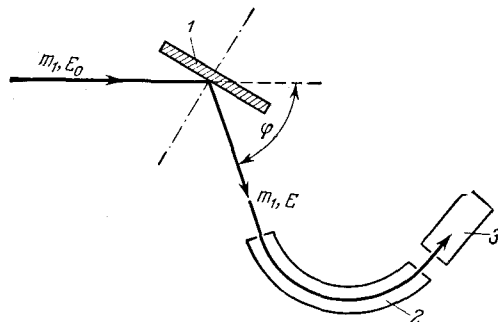


Рис. 3.57. Схема прибора для обратного рассеяния ионов:
1 — мишень; 2 — электростатический анализатор энергии; 3 — детектор.

нее тяжелые ионы, например дейтроны, альфа-частицы или ядра атома углерода, так как сечение взаимодействия возрастает с увеличением атомного номера и рассеивающего ядра, и рассеиваемого иона.

Обратное рассеяние ионов с хорошо сфокусированными ионными пучками (ионография) при сравнительно высокой разрешающей способности является эффективным методом распределительного анализа. Вклад неупругих взаимодействий повышается с энергией ионов, при повышенной энергии наступает ионное травление (см. СИМА 3.4.3.4) и, наконец, ядерные реакции (см. активационный анализ, 3.4.5.2.1).

Как и при рассеянии ионов, при рассеянии других частиц или электромагнитного излучения частично проявляются неупругие взаимодействия, которые в различной степени можно использовать для аналитических целей. Обзор таких эффектов приведен в табл. 3.13.

Литература для углубленного изучения: [169, 170].

3.4.2.3. Рефрактометрический анализ

Рефрактометрические методы анализа основаны на том, что скорость распространения света в веществе меньше, чем в вакууме. Поэтому при падении светового луча на границу раздела происходит преломление. Мерой его служит показатель преломления, который представляет собой отношение скорости света в вакууме c к скорости света в веществе A :

$$n_A = c/c_A \quad (3.93)$$

На практике пользуются относительными показателями преломления, отнесенными к воздуху [$n_{589}^{20} = 1,0002724$; n_{589}^{20} или n_D^{20} — показатель преломления при 20 °С для D-линии натрия (589 нм)].

Таблица 3.13. Сопоставление неупругих процессов, побочно проявляющихся при упругих взаимодействиях и служащих основой для других методов анализа (графа 3)

Применяемое излучение	Возбужденные формы внутренней энергии	Метод анализа	Ссылка
Ионы	Неупругие соударения, вторично-ионная эмиссия	Отражательная ионная спектроскопия	[171, 172]
Нейтроны	Вторично-ионная эмиссия	Вторично-ионная масс-спектроскопия	См. 3.4.3.4
Электроны	Колебания и вращение молекул, электронные переходы, плазмоны	Нейтронная спектроскопия	[173]
	Ионизация и электронные переходы	Спектроскопия потерь энергии электронов	См. 3.4.4.1.4
Рентгеновское излучение	Ионизация	Фотоэлектронная спектроскопия	См. 3.4.4.1.2
Оптическое излучение (УФ, ИК, видимое)	Возбуждение электронов	Электронная спектроскопия Оже	См. 3.4.4.1.3
	Возбуждение электронов	Эмиссионная рентгеновская спектроскопия	См. 3.4.4.1.1
	Колебания и вращение молекул	Масс-спектроскопия	См. 3.4.3.4
		Эффект Комптона	[175]
		Ремиссионная спектроскопия	См. 3.4.3.2.1
		Спектроскопия комбинационного рассеяния	См. 3.4.3.1.3
		Спектроскопия внутреннего отражения	См. 3.4.3.1.2

3.4.2.3.1. Рефрактометрия

Под рефрактометрией подразумевается измерение показателей преломления для определения природы и количества составных частей пробы. Метод основан на законе преломления Снеллиуса (см. рис. 3.58):

$$n_A = n_B (\sin \alpha_B / \sin \alpha_A) \quad (3.94)$$

Показатели преломления твердых образцов измеряют методом призм, для жидких образцов определяют предельный угол полного внутреннего отражения. Для газов применяют преимущественно принцип интерферометрической рефрактометрии, основанный на различиях интерференции для различных показателей преломления (рис. 3.59):

$$m \frac{\lambda}{2} = k (n_A - n_B) \quad (3.95)$$

где $m = \pm 0, 2, 4 \dots$ — интерференционные максимумы (светлые полосы); $m = \pm 1, 3, 5, \dots$ — интерференционные минимумы (темные полосы); k — постоянная измерительного прибора; n_B — показатель преломления эталона.

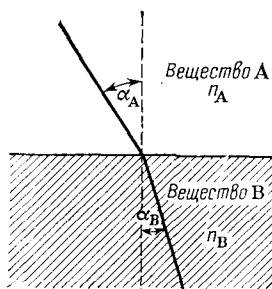


Рис. 3.58. Преломление светового луча при переходе из среды А в среду В ($n_A < n_B$).

Показатели преломления сильно зависят от температуры, а для газов — и от давления.

Зависимость показателя преломления от длины волны называется *дисперсией*. На рис. 3.60, наряду с нормальной кривой дисперсии, показана также *аномальная*

дисперсия, тесно связанная с поглощением света (см. 3.4.3.2.1, ультрафиолетовая и видимая спектроскопия).

Температурную зависимость можно обойти, пользуясь такими функциями n , как *удельная рефракция* r :

$$r = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\rho} \quad (3.96)$$

или *молярная рефракция* R

$$R = Mr = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)\rho} = \frac{4}{3}\pi N\alpha \quad (3.97)$$

где ρ — плотность; M — молекулярная масса; α — поляризуемость.

Молярная рефракция тесно связана с молярной поляризацией (см. 3.2.2.3).

Хотя и показатель преломления, и плотность относятся к так называемым «неспецифическим» величинам, благодаря возможности сравнительно точного их определения ими пользуются для идентификации веществ и испытания их на чистоту. Количественные определения возможны для двухкомпонентных систем, если известны показатели преломления чистых компонентов А и В:

$$m_A = m_M \frac{r_M - r_B}{r_A - r_B} \quad (3.98)$$

Для систем из более чем двух компонентов необходимо определять и другие величины (например, плотность, температуру плавления).

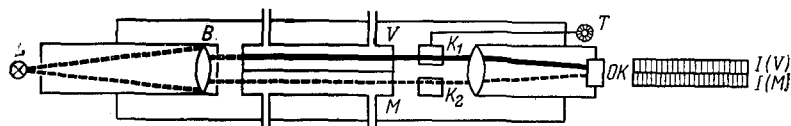
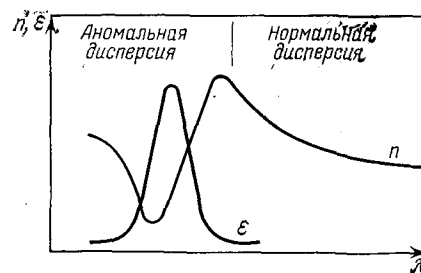


Рис. 3.59. Схема интерферометра Релея — Габера — Лёве:

В — двойная диафрагма; I(M) — система полос интерференции исследуемого вещества; I(V) — система полос интерференции эталона; K₁ — подвижная пластинка компенсатора; K₂ — неподвижная пластинка компенсатора; L — источник света (светящаяся щель); M — измерительная камера; ОК — окуляр; Т — измерительный барабан; V — камера для эталона сравнения.

Рис. 3.60. Ход кривых дисперсии в области аномальной и нормальной дисперсии.



ления, температуру кипения). Для характеристики жидких органических смесей часто пользуются методом « $n-d-t$ », т. е. определяют *показатель преломления, плотность и молекулярную массу*.

В динамической аналитике часто пользуются проточным дифференциальным рефрактометром для контроля технологических процессов.

Из значения молярной рефракции можно получить эмпирическую информацию о строении исследуемых молекул, так как это величина аддитивная, т. е. складывается из *атомных рефракций и инкрементов связей*. Иногда, кроме того, по характерным отклонениям молярной рефракции удается установить *конфигурацию*.

Литература для углубленного изучения: [176—179].

3.4.2.3.2. Поляриметрия

Под поляризацией подразумевают измерение вращения плоскости поляризации света для определения концентраций оптически активных веществ. *Линейно поляризованный свет* (рис. 3.61) можно представить как результат наложения право- и левополяризованного по кругу света с одинаковой амплитудой, фазой и угловой скоростью (рис. 3.62). Так называемые *оптически активные вещества*, т. е. вещества, молекулы или элементарные ячейки которых построены асимметрично, обладают неодинаковыми показателями преломления для право- и левополяризованного света ($n_R \neq n_L$) и вследствие этого вращают плоскость поляризованного света на определенный угол α (рис. 3.63). Величина этого угла зависит от толщины слоя вещества d , длины волны и разности показателей преломления:

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} d (n_R - n_L) \quad (3.99)$$

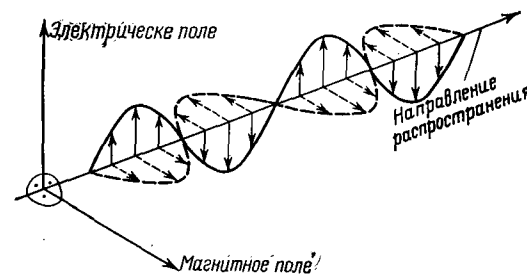


Рис. 3.61. Световая волна с электрическим и магнитным векторами поля (монохроматическая, линейно поляризованная).

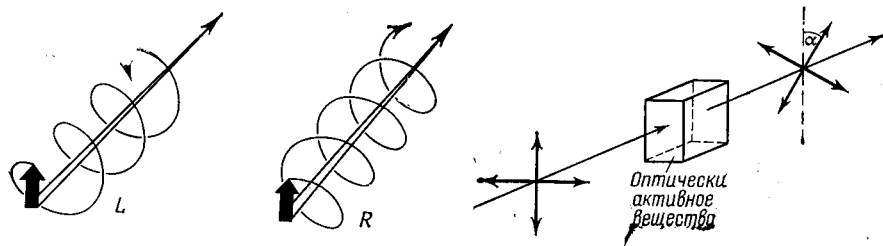


Рис. 3.62. Направление движения вектора электрического и магнитного поля для света, поляризованного по кругу влево (L) и вправо (R).

Рис. 3.63. Вращение плоскости линейно поляризованного света при прохождении через оптически активное вещество.

Аналитическое значение имеет вращательная способность растворов α , через которую по уравнению можно определить концентрацию:

$$c = \frac{\alpha}{d [\alpha]_{\lambda}^{\Phi}} \quad (3.100)$$

где $[\alpha]_{\lambda}^{\Phi}$ — удельное вращение при температуре $\Phi(^{\circ}\text{C})$ и длине волны λ .

Поляриметры снабжаются источником монохроматического света, который поляризуют с помощью поляризующего фильтра. Оптическое вращение, обусловленное пробой, компенсируют, вращая анализатор до уравнивания освещенности обеих половин поля зрения (рис. 3.64). Фотоэлектрические приборы работают по принципу переменного освещения (см. фотометрия, 3.4.3.2.2).

Важнейшая область применения поляриметрии — определение концентрации растворов оптически активных веществ, особенно в пищевой (сахара) и фармацевтической промышленности. Для анализа многокомпонентных систем требуются измерения при различных длинах волн. Для этого, как правило, пользуются *спектрополяриметрами*, которые представляют собой спектрофотометр, соединенный с системой поляризатор — анализатор.

Зависимость оптической активности от длины волны $d\alpha/d\lambda$ называют *дисперсией оптического вращения* (ДОВ). Согласно уравнению (3.99), по аналогии с дисперсией, в области полос поглоще-

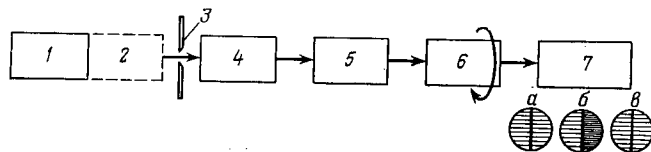


Рис. 3.64. Схема поляриметрических измерений:

1 — источник света; 2 — монохроматор; 3 — щель; 4 — поляризатор; 5 — проба; 6 — анализатор; 7 — наблюдение или измерение; а — зрительное поле окуляра перед введением пробы; б — то же после введения пробы; в — то же после компенсации анализатором.

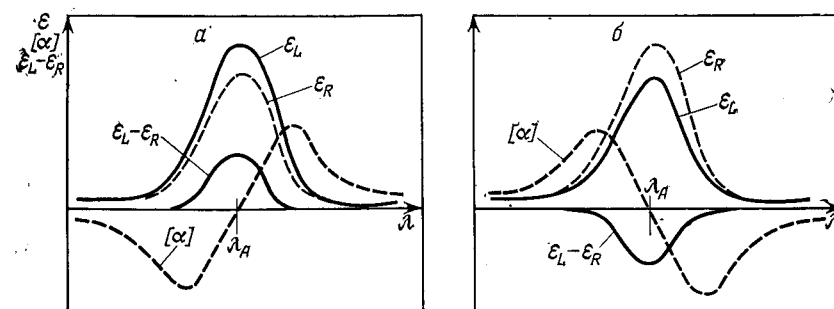


Рис. 3.65. Зависимость экстинкции (ϵ_L , ϵ_R), кругового дихроизма ($\epsilon_L - \epsilon_R$) и оптического вращения ($[\alpha]$) от длины волны в области полосы поглощения асимметрического центра (λ_A):

а — положительный эффект Коттона, б — отрицательный эффект Коттона.

ния наряду с нормальной наблюдается также аномальная дисперсия вращения (*эффект Коттона*) (рис. 3.65), с которой тесно связано явление *кругового дихроизма* — различного поглощения лево- и правополяризованного по кругу света асимметрическими молекулами или двоякопреломляющими кристаллами.

Оптически неактивные вещества в магнитных полях также обнаруживают вращение плоскости поляризации (*эффект Фарадея*; *магнитная дисперсия оптического вращения*, *магнитный круговой дихроизм*).

С помощью спектрополяриметрии для оптически активных веществ можно получить такую же информацию о строении, что и с помощью спектроскопии в ультрафиолетовом и видимом свете (см. 3.4.3.2.1), и, кроме того, дополнительные данные о конфигурации относительно центров диссимметрии.

Литература для углубленного изучения: [180—184].

3.4.2.3.3. Эллипсометрия

В общем случае взаимодействие поляризованного света с оптически изотропными средами приводит не только к сдвигу фаз Δ между поляризованными параллельно или перпендикулярно к направлению падающего луча компонентами (E_{\parallel} ; E_{\perp}), но и к тому, что их амплитуды ослабевают в различной степени. Поэтому результирующая амплитуда в общем описывает винтовую линию, проекция которой на плоскость, перпендикулярную направлению распространения, представляет собой эллипс (рис. 3.66). Так называемая *эллиптичность*

$$\bar{Z} = \frac{E_{R\parallel}}{E_{R\perp}} = \frac{R_{\parallel}}{R_{\perp}} e^{i\Delta} \quad (3.101)$$

где $i = \sqrt{-1}$, в особенности при измерениях отражения от тонких слоев позволяет определить толщину d этих слоев в широких пре-

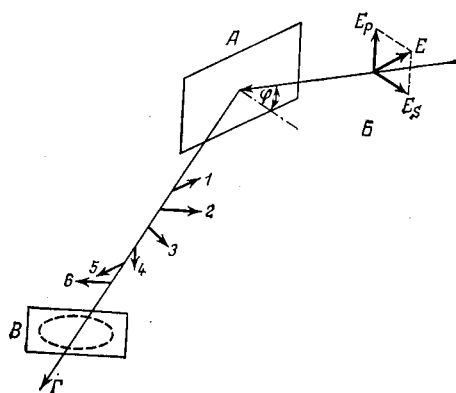


Рис. 3.66. Возникновение эллиптически поляризованного света при отражении:

I — 6 — результирующие амплитуды отраженного света в различные моменты времени $t_1 \dots t_6$; E_p , E_s — параллельно и перпендикулярно поляризованные компоненты света. A — отражающая проба (тонкий слой); B — падающий луч (линейно поляризованный); $Г$ — проекция результирующих амплитуд колебания; $Г$ — отраженный луч.

делах (0,01—1000 нм), а в отдельных случаях дает возможность судить и о химическом составе, так как коэффициенты отражения R в уравнении (3.101) зависят, помимо d и угла падения, также и от показателя преломления. Соответствующие уравнения слишком сложны, поэтому данные эллипсометрических измерений, как правило, обсчитывают только с помощью ЭВМ.

Литература для углубленного изучения: [185, 186].

3.4.3. ОСНОВЫ АНАЛИЗА В МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

При взаимодействии молекул с электромагнитным излучением реализуются разнообразные возможности возбуждения их внутренней энергии. В первую очередь следует назвать такие энергетические переходы, при которых изменяются величина или направление *электрического дипольного момента* рассматриваемой молекулы. Сюда относятся *вращение, колебания и электронное возбуждение*, исследование которых составляет предмет *молекулярной спектроскопии* в узком смысле. Переходы, связанные с изменением *магнитных моментов* электронов или ядер, относятся к области *спектроскопии магнитного резонанса*. При достаточно высоких энергиях возбуждения наступает *ионизация и диссоциация*; исследование *переноса ионизированных частиц и их фрагментов* составляет предмет *масс-спектроскопии*.

Под общим понятием *оптической молекулярной спектроскопии* часто объединяют электронную и колебательную спектроскопию, использующую преимущественно абсорбционные спектроскопические методы, в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях.

При взаимодействии излучения с образцом одновременно могут протекать несколько процессов; их влияние различно в зависимости от состояния пробы и энергии излучения. Без учета про-

цессов релаксации (флуоресценция, фосфоресценция, безызлучательные переходы) (см. рис. 3.67) будем иметь:

$$\Phi_0 = \Phi_{Rf} + \Phi_{Rm} + \Phi_{ES} + \Phi_{US} + \Phi_A + \Phi_T \quad (3.102)$$

Исключая несущественные при определенных условиях вклады прошедшего и диффузно отраженного излучения, можно определить долю поглощенного излучения:

$$\Phi_A + \Phi_T = \Phi_0 - (\Phi_{Rf} + \Phi_{Rm} + \Phi_{ES} + \Phi_{US}) = \Phi'_0 \quad (3.102a)$$

$$\Phi_A + \Phi_{Rm} = \Phi_0 - (\Phi_{Rf} + \Phi_T + \Phi_{ES} + \Phi_{US}) = \Phi''_0 \quad (3.102b)$$

причем Φ'_0 и Φ''_0 определяют путем сравнительных измерений.

3.4.3.1. Вращательная и колебательная спектроскопия

При электрических дипольных взаимодействиях в чистом виде могут возбуждаться лишь вращательные движения, тогда как колебательные переходы всегда сопровождаются вращением и электронными переходами (рис. 3.68). При нормальных температурах тепловая энергия молекул не превышает 1 ккал/моль, так что они находятся в своих наименьших электронном и колебательном состояниях, и лишь вращательное движение возбуждается в большей степени. Вращательная энергия может принимать лишь определенные дискретные значения. В соответствии с принципами квантовой механики, выражение для *вращательных термов* получают, вводя *вращательное квантовое число J*:

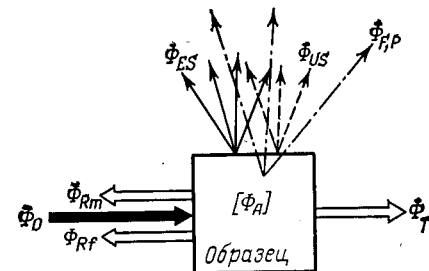
$$F(J) = \frac{E(J)}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} J(J+1) = B J(J+1) \quad (3.103)$$

где B — константа вращения; $I = m_A m_B r_{AB}^2 / (m_A + m_B)$ — момент инерции (см. рис. 3.69).

При взаимодействии с излучением происходят переходы между этими вращательными уровнями, причем действует *правило отбо-*

Рис. 3.67. Взаимодействие пробы с падающим световым лучом Φ_0 :

Φ_A — поглощенное излучение; Φ_{ES} — упруго рассеянное излучение (релеевское или тилдаевское рассеяние); $\Phi_{F, p}$ — спонтанное или замедленное излучение после поглощения (флуоресценция или фосфоресценция); Φ_{Rf} — правильно (зеркально) отраженное излучение; Φ_{Rm} — диффузно отраженное (ремиттированное) излучение; Φ_T — проходящее излучение; Φ_{US} — неупруго рассеянное излучение (комбинационное рассеяние).



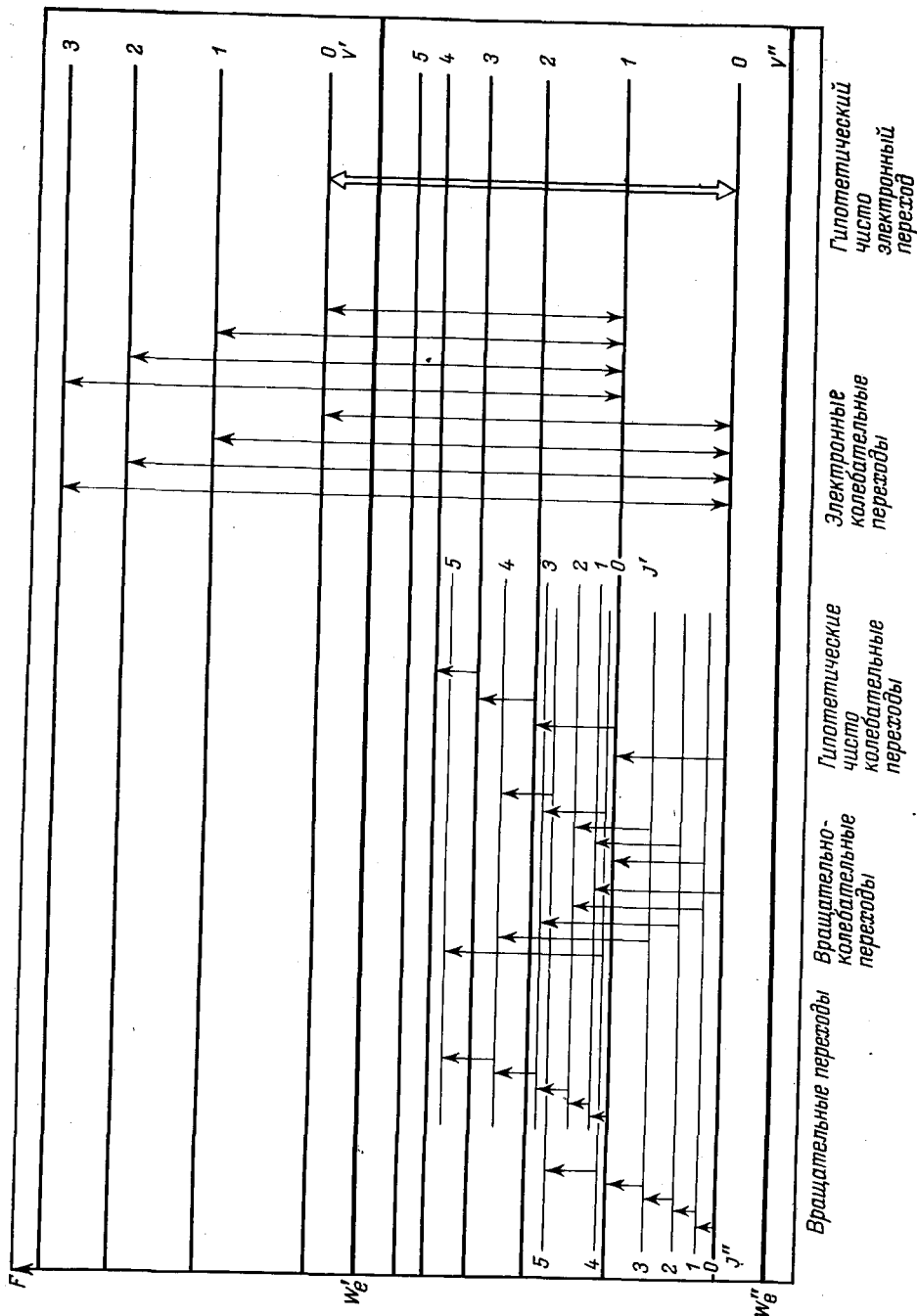
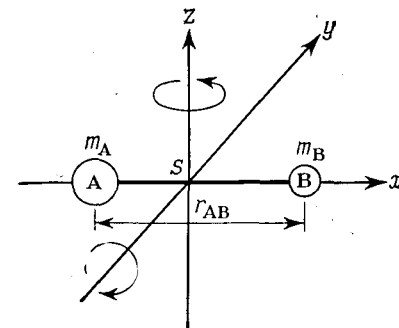


Рис. 3.69. Вращательные движения двухатомной молекулы АВ:

S — центр тяжести молекулы.



ра: $\Delta J = \pm 1$. Тогда для волнового числа вращательного перехода получим:

$$\bar{\nu}_R = 2B(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (3.104)$$

Таким образом, из вращательного спектра можно непосредственно определить вращательную константу (рис. 3.70) и далее момент инерции и расстояние между атомами.

Частота системы осцилляторов, согласно классической механике, определяется массами колеблющихся частиц и силами взаимодействия между ними:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (3.105)$$

где f — силовая постоянная; $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ — приведенная масса системы.

В квантовой механике для модели гармонического осциллятора получено следующее выражение для дискретных энергетических состояний (см. рис. 3.71a):

$$E(v) = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.106)$$

здесь $v = 0, 1, 2, \dots$ — колебательное квантовое число; правило отбора: $\Delta v = \pm 1$.

В случае молекул не выполняется одно важное для гармонических осцилляторов условие: колебательная энергия не может принимать любые значения, они ограничены энергией диссоциации D .

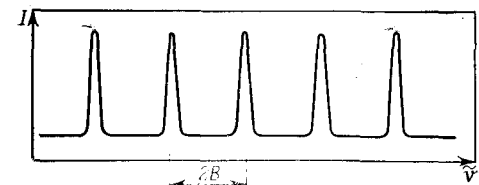


Рис. 3.70. Вращательный спектр:

B — вращательная константа.

Потенциальная кривая ангармонического осциллятора приближенно выражается функцией Морзе (см. рис. 3.71б):

$$E = D(1 - \exp[-k(r - r_0)])^2$$

Рис. 3.68. Схема термов и энергетических переходов в молекуле:

W'_e, W_e — электронные состояния; v', v'' — колебательные состояния; J', J'' — вращательные состояния.

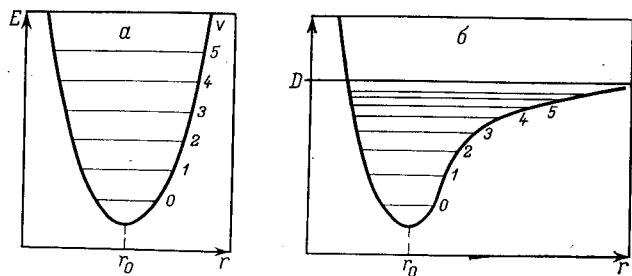


Рис. 3.71. Потенциальные кривые гармонического (а) и ангармонического (б) осциллятора:
D — энергия диссоциации; r_0 — равновесное расстояние между атомами.

Тогда для энергии дискретного колебательного уровня получим:

$$E(v) = hv \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 v^2}{4D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.107)$$

Ангармоничность нарушает строгость правила отбора, так что наряду с основными колебаниями ($\Delta v = \pm 1$) становятся возможными и обертоны ($\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$).

Так как колебательные переходы всегда сопровождаются вращательным возбуждением, обычно наблюдают вращательно-колебательные спектры (см. рис. 3.68). Это наложение проявляется в форме хорошо выраженной тонкой структуры лишь у простейших молекул в газообразном состоянии, обычно же оно выражается в виде бесструктурного уширения колебательных полос (рис. 3.72) на величину

$$\Delta \bar{\nu}_s = \pm \sum \bar{\nu}_R \quad (3.108)$$

Правило отбора для переходов между вращательными уровнями различных колебательных термов наряду с $\Delta J = \pm 1$ допускает также $\Delta J = 0, \pm 2, \pm 3, \dots$ (исключение: $J=0 \longleftrightarrow J'=0$ для двухатомных молекул запрещен).

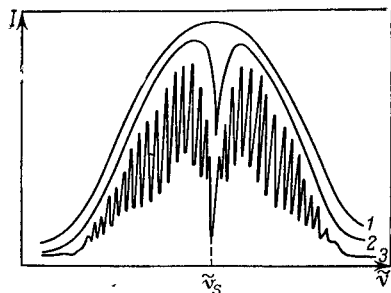


Рис. 3.72. Вид вращательно-колебательной полосы для веществ:

1 — в конденсированной фазе (твёрдых, жидких, в растворе); 2 — многоатомных газов или газов с малым значением вращательной константы; 3 — двухатомных газов при малых давлениях; ν_s — волновое число чистоколебательного перехода.

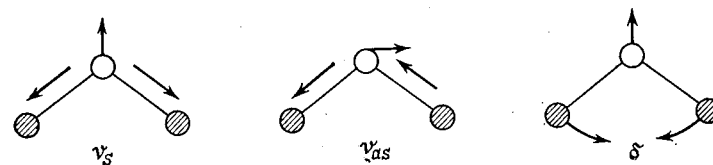


Рис. 3.73. Собственные колебания изогнутой трехатомной молекулы:
 ν_s — симметричные, ν_{as} — асимметричные валентные колебания; δ — деформационные колебания.

Молекула обладает n возможными собственными колебаниями; в зависимости от ее симметрии для числа атомов N получим:

$$\begin{aligned} n &= (3N - 5) \text{ колебательных степеней свободы для линейной молекулы;} \\ n &= (3N - 6) \text{ колебательных степеней свободы для нелинейной молекулы.} \end{aligned}$$

В зависимости от того, изменяются ли при возбужденных колебаниях расстояния между атомами или валентные углы, их обозначают как валентные (ν) или деформационные (δ) колебания (рис. 3.73).

Поскольку вращательные и колебательные сигналы зависят от массы частиц, а также от длины и силы связи между ними, они являются характеристическими для определенных групп атомов в молекулах.

Вращательные и колебательные спектры регистрируют, как правило, в форме спектров поглощения. Применяемые для этой цели приборы перечислены на схеме, приведенной на рис. 3.74. Обзор используемых в данной области спектра источников и приемников излучения и монохроматоров дан на рис. 3.75.

Измерение Φ'_0 и Φ_T можно осуществлять отдельно как во времени, так и в пространстве. В однолучевых приборах излучение пропускают последовательно через кювету с исследуемым образцом и через эталон, тогда как в двухлучевых приборах, благодаря разделению луча, поглощение измеряют одновременно в обеих кюветах. Двухлучевые приборы обычно снабжаются регистрирующим приспособлением, осуществляющим автоматическое сканирование по всей определенной спектральной области.

Литература для углубленного изучения: [187—192, 225].

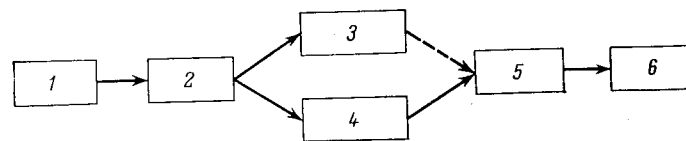


Рис. 3.74. Схема устройства для измерения поглощения:
 Φ_0 — световой поток, падающий на пробу; Φ'_0 — световой поток, пропускаемый эталонной пробой; Φ_T — прошедший через пробу световой поток; 1 — источник света; 2 — монохроматор; 3 — кювета сравнения (эталон); 4 — измерительная кювета (проба); 5 — приемник излучения; 6 — отсчет.

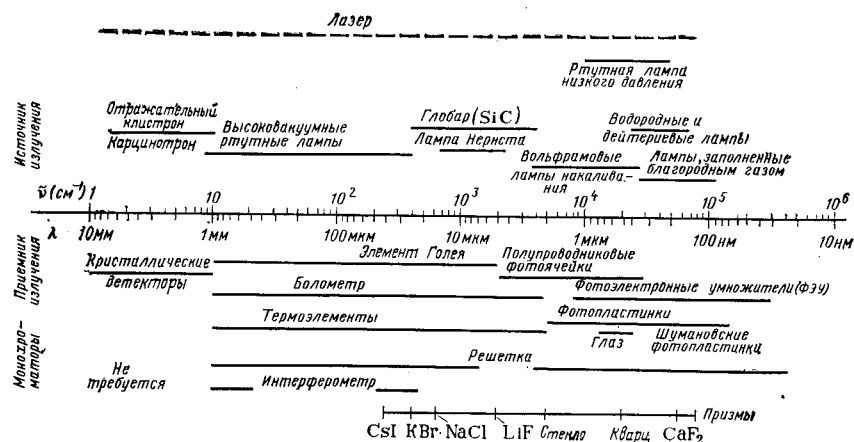


Рис. 3.75. Области применения источников и приемников излучения и монохроматоров.

3.4.3.1.1. Микроволновая спектроскопия

Микроволновая спектроскопия регистрирует поглощение, обусловленное вращением молекул. Микроволновые спектры позволяют получать *качественную и количественную информацию* о структуре, а также данные о природе и количестве составных частей пробы.

В качестве измерительных приборов служат *видео-спектрографы* (телевизионного типа) или *спектрометры с силовой модуляцией*. Благодаря точной настройке генераторных ламп нет нужды в диспергирующем элементе. Пробы газообразных веществ при давлении $10\text{--}10^{-6}$ Па находятся в полых резонаторах. Высокая степень точности применяемых кристаллических детекторов позволяет достичь разрешающей способности $N \approx 5 \cdot 10^7$. По потенциальной информативности микроволновую спектроскопию можно сравнить, таким образом, лишь с масс-спектрометрией высокого разрешения и спектроскопией магнитного резонанса. На основе вращательных спектров определяют моменты инерции, которые, в свою очередь, используют для установления длин связей, валентных углов и изотопного состава (вплоть до соотношения изотопов $1:10^5$).

Литература для углубленного изучения: [193—197].

3.4.3.1.2. Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектроскопия исследует колебательные и вращательные переходы в молекулах. Соответствующие сигналы проявляются в ИК-области и регистрируются преимущественно по поглощению. Из спектров можно получать *качественную структурную информацию о строении, конфигурации и конформации*; нередко они служат

для идентификации и позволяют также анализировать смеси количественно.

В настоящее время в ИК-спектроскопии используются преимущественно двухлучевые регистрирующие приборы; источники излучения, монохроматоры и принимающие устройства перечислены на рис. 3.75. Спектры, как правило, получают, измеряя пропускание, причем пробы могут находиться в газообразном, жидком, растворенном или суспендированном состоянии в специальных, прозрачных для инфракрасных лучей кюветах, или в твердом виде — в таблетках или пленках на основе KBr и др.

При помощи специальных дополнительных устройств можно проводить измерения в отраженном свете, причем в последнее время получила распространение *спектроскопия внутреннего отражения* [216, 217]. Она основывается на явлении *ослабления полного отражения* (ATR) при попадании луча на границу раздела между ATR-кристаллом с высоким показателем преломления и пробой под определенным углом. По своему виду, интенсивности и ширине полос спектры отражения соответствуют спектрам пропускания. Этим методом исследуют преимущественно тонкие пленки, явления на поверхности раздела, а также жидкости. Существенное уменьшение полуширины сигнала $\Delta\nu$ и, соответственно, повышение разрешающей способности (приблизительно в $10^4\text{--}10^6$) дает *инфракрасная спектроскопия высокого разрешения* с настраиваемыми лазерами в качестве источников излучения.

Недостижимая для обычных спектрометров дальняя ИК-область ($\bar{\nu} = 10\text{--}400\text{ см}^{-1}$) в последнее время стала доступной благодаря спектроскопии Фурье [211, 214, 215]. Фурье-спектрометры действуют без спектрального разложения; они дают интерферограммы, представляющие сумму всех спектральных линий:

$$I(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\bar{\nu}) [1 + \cos(2\pi\bar{\nu}s)] d\bar{\nu} \quad (3.109)$$

где $I(s)$ — интенсивность интерферограммы при разности хода s .

Из этих интегралов собственно спектр $I(\bar{\nu})$ получают преобразованием Фурье:

$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{I}(s) \cos(2\pi\bar{\nu}s) ds \quad (3.110)$$

Эта задача требует применения ЭВМ. Особое преимущество спектроскопии Фурье заключается в лучшей разрешающей способности и в более высоком потоке энергии, который практически не ослабляется при прохождении через призмы. Благодаря этому оказываются непосредственно доступными *ИК-спектры испускания*.

Литература для углубленного изучения: [198—213].

3.4.3.1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), или рамановская спектроскопия, основана на том, что спектр рассеяния молекул, наряду с частотой возбуждающей линии ν_0 , содержит еще линии с частотой $\nu_{Ra} = \nu_0 \pm \nu_s$. При этом разность энергий возбуждающей и рамановской линий точно соответствует переходам между колебательными термами молекул ν_s (рис. 3.76д, рис. 3.77г—е). Эффект Рамана—Мандельштама—Ландсберга основан на взаимодействии между возбужденными электронными колебаниями с колебаниями (и вращением) ядер.

Если в ИК-спектре можно наблюдать только колебательные переходы, связанные с изменением дипольного момента рассматриваемой молекулы, то в спектре КР проявляются лишь те линии, которые соответствуют колебаниям при изменении *поляризуемости* молекулы. На этом основании неактивные в ИК-области переходы между термами могут оказаться разрешенными в спектре КР, и наоборот. Структурная информация, получаемая в обоих случаях, дополняет одна другую. Совокупность этих методов особенно эффективна при исследовании молекул, имеющих центр симмет-

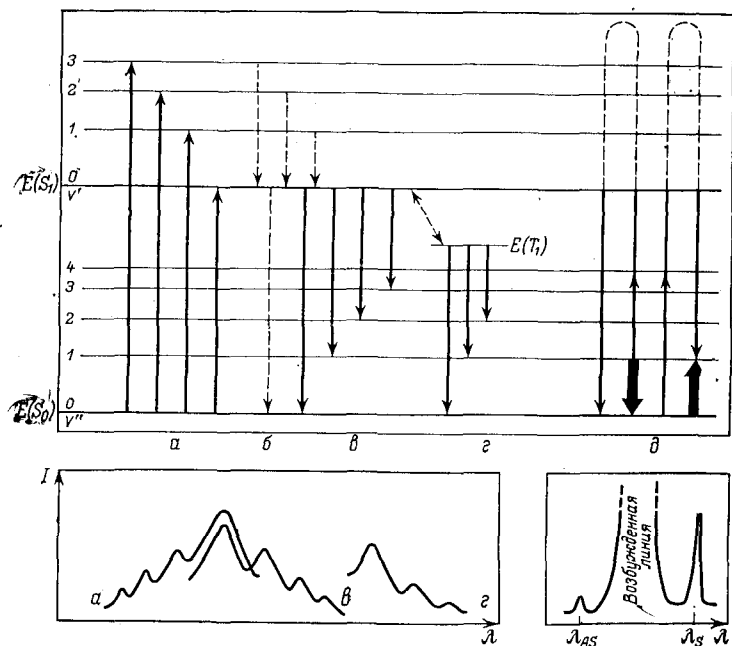


Рис. 3.76. Процессы поглощения и релаксации на схеме термов и соответствующие спектры:

а — поглощение; б — безызлучательные переходы; в — флуоресценция; г — фосфоресценция; д — комбинационное рассеяние (эффект Рамана). $E(S_0)$, $E(S_1)$ — синглетные состояния; $E(T_1)$ — триплетные состояния; λ_{AS} — антистоксовская линия; λ_S — стоксовская линия.

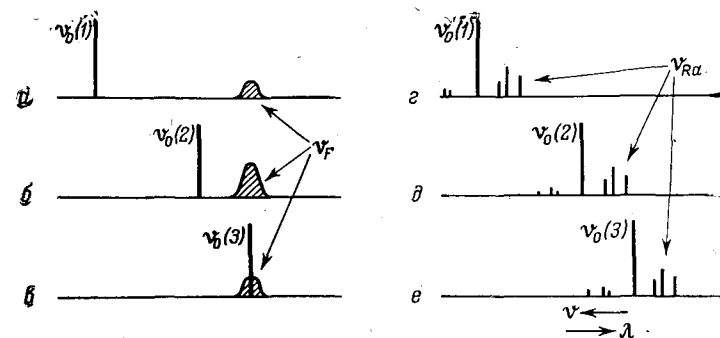


Рис. 3.77. Флуоресценция (а—в) и эффект Рамана (г—е) при возбуждении первичным излучением различных частот ν_0 :

ν_F — частота флуоресцентного излучения; ν_{Ra} — частоты рамановских линий.

рии, для которых вследствие ограничений различного характера, может оказаться пригодной либо ИК-, либо КР-спектроскопия.

В спектроскопии КР используют светосильные спектрографы UV—VIS (см. 3.4.4.2.1) или специальные регистрирующие спектрометры комбинационного рассеяния. Источниками света служат линейные излучатели, главным образом ртутные лампы и, все чаще, лазеры.

С учетом правил отбора спектроскопия КР в принципе поставляет такую же информацию о структуре, что и ИК-спектроскопия. Высокое временное разрешение лазерной спектроскопии КР делает ее весьма эффективным методом *сверхскоростной спектроскопии* ($\Delta t = 10^{-7} \div 10^{-12}$ с).

Литература для углубленного изучения: [218—224].

3.4.3.2. Электронная спектроскопия

Электронная спектроскопия (молекулярная) изучает переходы между электронными уровнями, важнейшие из которых перечислены в табл. 3.14. Для переходов выполняется квантовомеханическое

Таблица 3.14. Обозначения, принятые для электронных переходов в молекуле

Возможность переход между электронными состояниями	Символ
Связывающие и антисвязывающие σ -орбитали	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
Связывающие и антисвязывающие π -орбитали	$\pi \rightarrow \pi^*$
Связывающие π - и антисвязывающие σ -орбитали	$\pi \rightarrow \sigma^*$
Несвязывающие и антисвязывающие π -орбитали	$n \rightarrow \pi^*$
Несвязывающие и антисвязывающие σ -орбитали	$n \rightarrow \sigma^*$
Основное состояние и высшие молекулярные орбитали (ридберговские состояния) в области энергии ионизации	$N \rightarrow R$

правило отбора: $\Delta L = \pm 1$ (L — орбитальное квантовое число); однако вследствие одновременного возбуждения колебаний и вращения возможны исключения.

Вероятность одновременного возбуждения колебательных состояний описывается принципом Франка — Кондона: происходят преимущественно переходы на такие колебательные уровни, при которых сохраняется расстояние между атомными ядрами. В случае разрыхления связи при электронном возбуждении (рис. 3.78а) происходит поэтому переход в более высокие колебательные состояния, а при неизменных силах связи предпочтителен переход в основное колебательное состояние (рис. 3.78б).

Вращательную тонкую структуру электронных полос большей частью наблюдать не удается; не всегда можно распознать и тонкую колебательную структуру, хотя она проявляется иногда в некотором уширении полос (уравнение 3.88). При уширении тонкой структуры

$$\Delta \bar{\nu}_E = \pm \sum (v_s \pm \Delta v_s) \quad (3.111)$$

электронные полосы могут достигать ширины $10\,000\text{ см}^{-1}$. Можно ожидать поэтому, что электронные спектры несут меньшую аналитическую информацию, нежели, например, колебательные спектры.

К этому следует добавить, что хотя положение электронных полос и является характеристичным для определенных электронных конфигураций, однако для ряда молекул этим нельзя воспользоваться. Большие аналогично построенные молекулы не могут быть охарактеризованы однозначно без дополнительной информа-

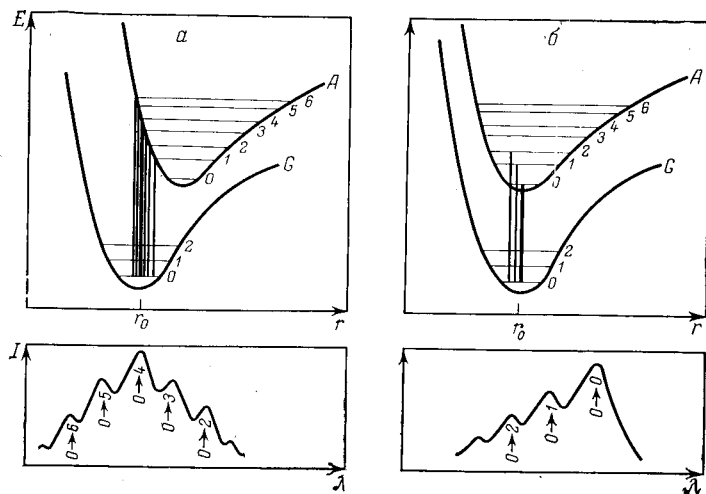


Рис. 3.78. Электронные переходы с возбуждением колебаний по принципу Франка — Кондона и соответствующие спектры: а — при разрыхлении связи; б — при неизменной связи. А — возбужденное состояние; Г — основное состояние.

ции, в отличие от вращательно-колебательной спектроскопии. Так как при получении спектров испускания молекулы нередко распадаются, для наблюдения используют, как правило, электронные спектры поглощения.

3.4.3.2.1. Спектроскопия в ультрафиолетовом и видимом свете

Спектроскопия в ультрафиолетовом и видимом свете (UV—VIS-спектроскопия) регистрирует электронные спектры соединений, содержащих хромофорные группы или ионы металлов с незаполненными d - или f -орбиталями, в форме типичных кривых поглощения. В легкодоступной области от 200 до 1000 нм поглощают главным образом соединения, содержащие сопряженные кратные связи (полиены, ароматические соединения, гетероциклы, полиметины).

Для исследования жидких или растворенных проб наибольшее значение имеют измерения в проходящем свете, причем чаще всего пользуются двухлучевыми регистрирующими приборами (см. рис. 3.74). Они записывают спектры в следующей форме:

$$\begin{aligned} \text{Кривые пропускания } D &= f(\bar{\nu}). \\ \text{Кривые поглощения } A &= f(\bar{\nu}). \\ \text{Кривые экстинкции (погашение)} E &= f(\bar{\nu}). \end{aligned} \quad (3.112)$$

где $D = \Phi_t / \Phi_0$ — пропускание; $A = \Phi_A / \Phi_0 = 1 - D$ — поглощение; $E = \lg \frac{1}{D} = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_t}$ — экстинкция (погашение).

По закону Ламберта — Бера экстинкция пропорциональна концентрации c и толщине поглощающего слоя d_K (например, длине кюветы); ϵ представляет собой характерный для данного вещества молярный (десятичный) коэффициент погашения:

$$E = \epsilon c d_K \quad (3.113)$$

Графическое изображение $\lg \epsilon = f(\bar{\nu})$ называется типичной цветовой кривой вещества.

Для полос, соответствующих разрешенным электронным переходам, ϵ нередко имеет значения 10^3 — 10^5 л/(моль·см).

Для твердых веществ доля отраженного излучения достигает сравнительно высоких значений, которые можно использовать в анализе. Для получения аналитической информации пригодно лишь диффузное отражение, которое практически сводится к одновременно протекающим процессам поглощения и рассеяния. Исходя из функции Кубелки — Мунка

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\epsilon \lambda c}{k_s} \quad (3.114)$$

где R — относительное диффузное отражение; k_s — коэффициент рассеяния.

по аналогии со спектрами пропускания растворенных образцов можно снимать спектры отражения порошков [236, 237], а также определять концентрации.

Литература для углубленного изучения: [225—230].

3.4.3.2.2. Фотометрия

Под *фотометрией* подразумевается измерение экстинкций при установленных длинах волн для определения концентрации растворов. Она представляет собой, таким образом, одномерную оценку спектров пропускания на основе закона Ламберта — Бера (уравнение 3.113)

$$E_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} c d_K \quad (3.113a)$$

Это справедливо только для разбавленных растворов. На практике Φ_T относят не к Φ_0 , а к Φ'_0 (см. уравнение 3.102a и рис. 3.74). Оценку в *фотометрии* производят по аналитической функции

$$c = (1/\epsilon_{\lambda} d_K) E_{\lambda} \quad (3.113b)$$

чаще всего графическим путем.

Экстинкция многокомпонентных систем складывается из отдельных экстинкций

$$E = d_K \sum_{i=1}^n \epsilon_i c_i \quad (3.115)$$

В *колориметрии* определяют концентрации сравнением со шкалой растворов различных концентраций c_V или используя кюветы с разной толщиной слоя d_{KV} [232, 233]. При одинаковой экстинкции исследуемого и эталонного растворов, устанавливаемой визуально или фотоэлектрически, имеем:

$$c = \frac{d_{KV}}{d_K} c_V \quad (3.116)$$

Фотометрия, применяемая, главным образом, в ультрафиолетовой и видимой областях, отличается высокой чувствительностью; ее воспроизводимость оценивается $s_r = 0,01 \div 0,05$. Этот метод пригоден для анализа как органических смесей, так и неорганических соединений (главным образом, ионов металлов). Метод дает возможность определять как главные составные части, так и следы. В комбинации со способами обогащения можно определять концентрации $c < 10^{-5}\%$ (мол.).

С помощью современных специально сконструированных приборов можно выполнять качественный структурный анализ или количественные определения с высокой разрешающей способностью по площади или во времени (*микроскопическая спектральная фотометрия* [238, 239] или *сверхскоростная спектроскопия UV—VIS* [240, 241]). Область применения этих методов отчасти достигает крайних пределов динамической аналитики и локально-распреде-

лительной аналитики (например, при анализе биологических клеток [242] или при исследовании чрезвычайно быстрых химических реакций [243]. Это же касается и методов флуоресцентной спектроскопии.

Литература для углубленного изучения: [231—235].

3.4.3.2.3. Флуоресцентная спектроскопия

Флуоресцентная спектроскопия исследует оптически возбужденные электронные спектры испускания молекул (см. 3.4.1). Частота первичного излучения ν_0 оказывает влияние не на положение флуоресцентного сигнала ν_F , а на его интенсивность (см. рис. 3.76), причем, как правило, выполняются следующие закономерности.

$\nu_0 > \nu_F$, $\nu_0 \approx \nu_A$ — интенсивность флуоресценции максимальна; $\nu_0 < \nu_F$ — флуоресценция отсутствует или очень мала; $\nu_0 \gg \nu_F$ — уменьшается флуоресценция, фотохимическая дезактивация возрастает.

Из рис. 3.76 следует, что полосы флуоресценции располагаются при больших длинах волн, нежели соответствующие полосы поглощения, и являются их зеркальным отражением. В то время как спектры поглощения характеризуют колебательную структуру возбужденного состояния, спектры флуоресценции и фосфоресценции дают сведения о структуре основного состояния.

В настоящее время выпускаются двухлучевые флуоресцентные спектрометры. Они подобны абсорбционным спектрометрам, но флуоресцентное излучение измеряют под углом $\leq 90^\circ$ ($\pi/2$ радиан) к образцу.

При помощи флуоресцентной спектроскопии можно получить качественную информацию об электронной структуре молекул. Особое значение имеют специальные методы *фосфоресцентной спектроскопии* для исследования метастабильных триплетных состояний молекулы.

Как и абсорбционная фотометрия, флуоресцентная фотометрия или колориметрия (*флуориметрия*) пригодна для определения концентраций, причем ее чувствительность может быть в 10^3 — 10^5 выше, чем у фотометрии. При флуориметрическом титровании интенсивность флуоресценции I_F служит для индикации при *флуоресцентных* объемно-аналитических определениях. Широко пользуются также флуоресцентной спектрофотометрией для идентификации, количественного определения и установления строения веществ, выделенных методами хроматографии на бумаге и тонкослойной хроматографии.

Литература для углубленного изучения: [244—246].

3.4.3.2.4. Нефелометрия и турбидиметрия

Нефелометрия (*тиндалиметрия*) основана на измерении рассеяния света мутными растворами или суспензиями. Интенсивность рассеянного света Φ_{ES} в прозрачных жидкостях достигает лишь $10^{-3} \Phi_0$, с возрастанием объема частиц v_T она может достигать зна-

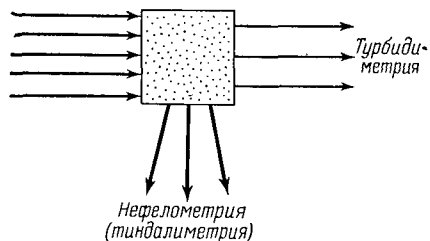


Рис. 3.79. Принцип нефелометрических и турбидиметрических измерений.

чений, близких к Φ_0 . В основе нефелометрии лежит следующее уравнение Релея

$$\Phi_{ES} = \Phi_0 k v^2 c \quad (3.117)$$

где k — постоянная, характерная для данного вещества и зависящая также от конструкции прибора и длины волны используемого света.

С помощью этого соотношения можно определять концентрацию или размер частиц. Кроме того, графической экстраполяцией интенсивности рассеянного света до бесконечного разбавления $\Phi_{ES, \infty}$ можно определять и молекулярную массу:

$$M = \frac{\Phi_{ES, \infty}}{k_1 \Phi_{ES, \infty} + k_2 c} \quad (3.118)$$

При нефелометрических определениях необходимо тщательно соблюдать все условия опыта; это особенно касается размера частиц. Определения проводят визуально или с помощью фотоэлектрических фотометров [233], причем наряду с собственно нефелометрией на этих приборах можно также измерять мутность, т. е. кажущуюся экстинкцию $E_{S, \lambda}$ (турбидиметрия; рис. 3.79).

Нефелометрия применяется, главным образом, для исследования коллоидных растворов высокомолекулярных соединений. Этот метод широко распространен в биохимических лабораториях для анализа белковых и других природных веществ. При турбидиметрическом титровании для определения конечной точки в реакциях осаждения измеряют мутность, а при нефелометрическом (тиндаллиметрическом) титровании — рассеяние света.

Литература для углубленного изучения: [247—248].

3.4.3.3. Спектроскопия магнитного резонанса

С помощью спектроскопии магнитного резонанса изучают магнитно-дипольные переходы между уровнями, первоначально вырожденные которых снимается внешним магнитным полем. Этим переходам соответствует резонансное поглощение излучения переменного магнитного поля.

Электроны и нуклоны обладают собственным механическим вращательным импульсом (спином), который связан с магнитным моментом μ :

$$\mu = g \mu_I \quad (3.119)$$

где g — фактор Ланде (спектроскопический фактор расщепления; g — фактор); $\mu_B = eh/(4\pi mc)$; (μ_B — магнетон Бора; μ_K — ядерный магнетон); $I = I e_I$ — спин-вектор; I — спиновое квантовое число; e_I — единичный вектор в направлении спина.

Под воздействием статического магнитного поля H_0 снимается вырождение энергетически эквивалентных зеемановских уровней, элементарные магниты ориентируются в $n = 2I + 1$ направлениях. Квантовая механика дает для этих уровней:

$$E_n = -\mu_n \cdot H_0 = -g \mu_I m_I H_0 \quad (3.120)$$

где $m_I = I, I - 1, \dots, -I + 1, -I$ — магнитное квантовое число.

Между этими уровнями (рис. 3.80) при наложении переменного магнитного поля H_1 перпендикулярно к H_0 индуцируются переходы, если выполняется условие резонанса:

$$h\nu(H_1) = \Delta E = g \mu_I H_0 \quad (3.121)$$

В случае ядерного резонанса нередко пользуются *гиромагнитным соотношением* $\gamma = 2\pi |\mu_K| / \hbar I = 2\pi g \mu_K / \hbar$ для формулировки условия резонанса: $\omega(H_1) = 2\pi \nu(H_1) = \gamma H_0$.

Независимо от числа уровней энергии одна частица всегда дает лишь один резонансный сигнал, так как из-за правила отбора ($\Delta m_I = \pm 1$) переходы оказываются вырожденными (рис. 3.80б).

Согласно уравнению (3.121), частота резонансного сигнала не зависит от природы вещества, но определяется лишь внешним магнитным полем.

Резонансное поглощение наступает тогда, когда заселенности уровней различны (см. 3.4.1) и когда поглощаемая энергия не приводит к выравниванию (эффект «насыщения»), но распространяется в окружающую среду за счет *релаксационных процессов*, так что постоянно оказываются возможными новые переходы.

Важнейшие механизмы релаксации таковы: 1) взаимодействия с тепловой энергией диамагнитной среды («решетки») — *спин-решеточная релаксация*; 2) взаимодействия в пределах всей спиновой системы — *спин-спиновая релаксация*. Мерой этих взаимодействий служат времена релаксации T_1 и T_2 , определяющие ширину линий резонансных сигналов и их расщепление.

Принцип устройства спектрометров магнитного резонанса показан на рис. 3.81. Поскольку варьировать частоту переменного

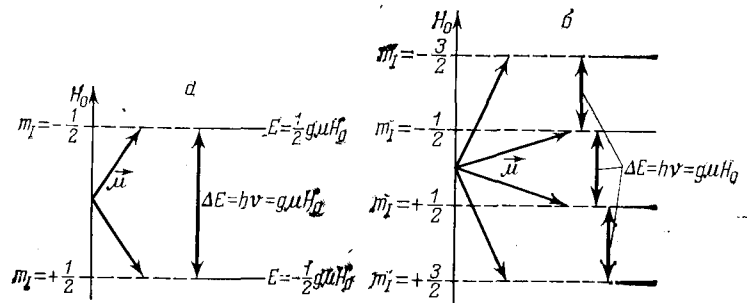


Рис. 3.80. Зеемановские уровни:

а — электрона (или ядра) с ядерным спином $I = 1/2$; б — ядра с ядерным спином $I = 3/2$.

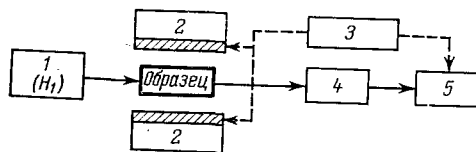


Рис. 3.81. Схема спектрометра магнитного резонанса:

1 — излучатель; 2 — магнит; 3 — образец; 4 — детектор; 5 — регистрирующее устройство.

поля H_1 труднее, чем изменять напряженность стационарного магнитного поля, обычно работают в режиме меняющейся напряженности магнитного поля H_0 . Таким образом, в принципе для резонансного поглощения доступна любая область частот; однако практически это ограничено разумным выбором напряженности магнитного поля.

Для наблюдения электронного резонанса наиболее пригодна микроволновая область (см. микроволновая спектроскопия, 3.4.3.1.1). Напротив, измерения ядерного магнитного резонанса, для которого значения g -фактора в 10^3 раз меньше, осуществляют в высокочастотной области.

Литература для углубленного изучения: [249—252].

3.4.3.3.1. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучает переходы неспаренных электронов между спиновыми уровнями. При этом, по уравнению (3.121), для определенного отношения $\nu(H_1)/H_0$ g -фактор зависит от природы вещества. Для свободного электрона он достигает значения $g_0 = 2,00232$, для неспаренных электронов в молекулах, радикалах, атомах, ионах он отклоняется от теоретического значения на величину

$$g = g_0 + \delta g \quad (3.122)$$

Величина и знак δg зависят от состояния связывания и от симметрии кристалла или молекулы.

В кристаллическом поле ионов или бирадикалов с $I_S > \frac{1}{2}$ вследствие расщепления в нулевом поле возникает тонкая структура спектра (рис. 3.82). Кроме того, если парамагнитная система содержит ядра с $I > 0$, может наблюдаться *сверхтонкая структура* резонансных сигналов. В этом случае происходит расщепление

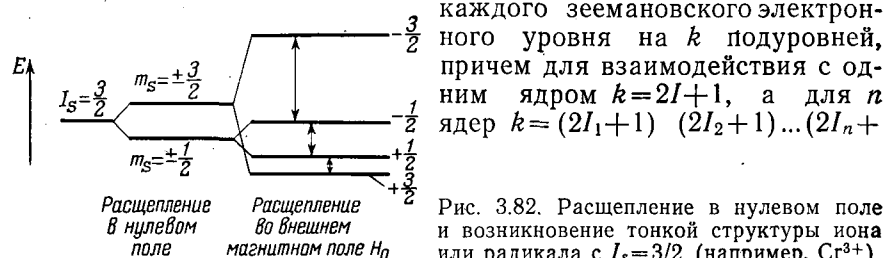


Рис. 3.82. Расщепление в нулевом поле и возникновение тонкой структуры иона или радикала с $I_S = 3/2$ (например, Cr^{3+}).

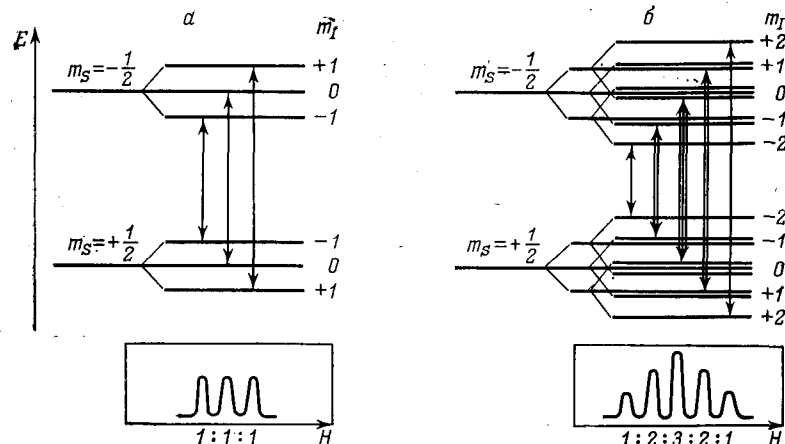


Рис. 3.83. Взаимодействие электрона с ядром $I=1$ (a) и с двумя ядрами $I_1=I_2=1$ (b).

Схема термов и спектры. Показана относительная интенсивность линий и сверхтонкая структура.

$+1)$. При переходах действуют правила отбора $\Delta m_s = \pm 1$ и $\Delta m = 0$ (рис. 3.83). Расстояние между равноотстоящими в каждом данном случае линиями тонкой структуры называется константой электронно-ядерного взаимодействия a .

Соединения, не содержащие парамагнитных центров, становятся доступными для исследования методом ЭПР, если из них возможно получить радикалы.

Информация, получаемая методом спектроскопии ЭПР, представлена на рис. 3.85. Этот метод позволяет также изучать механизм реакций и получать кинетические данные для быстрых реакций, при которых образуются промежуточные радикальные продукты.

Литература для углубленного изучения: [253—257].

3.4.3.3.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) изучает магнитные переходы ядер со спиновыми квантовыми числами $I > 0$. Как и при электронно-спиновом резонансе, для данного $\nu(H_1)/H_0$ ядерный g -фактор или так называемое *гиромантическое отношение* γ является величиной, зависящей от природы вещества.

Уравнение (3.121), выражающее условие резонанса, выполняется для изолированного ядра. В действительности на ядро действует эффективное магнитное поле $H_{\text{эф}}$

$$H_{\text{эф}} = (1 - \sigma) H_0 \quad (3.123)$$

На константу экранирования σ влияют все параметры, определяющие электронную плотность вокруг данного ядра, и в первую очередь — природа соседних ядер и характер связи с ними. Поэтому для одинаковых ядер в разном окружении наблюдаются различные резонансные частоты. Такие *химические сдвиги* измеряют по отношению к положению резонансного сигнала какого-либо эталонного соединения; они характерны для определенных структурных групп (рис. 3.84):

$$\delta = \left(\frac{H - H_s}{H_s} \right)_{\nu} 10^6 = \left(\frac{\nu - \nu_s}{\nu_s} \right)_H 10^6 \quad (3.124)$$

Интегральные интенсивности пропорциональны числу резонирующих ядер в данной группе. При достаточном разрешении сигналы расщепляются на компоненты тонкой структуры, которые обусловлены взаимодействием с соседними спинами через связующие электроны. Из всех возможных ориентаций соседних спинов для n_1, n_2, \dots одинаковых ядер получим

$$M = (2n_1I_1 + 1)(2n_2I_2 + 1) \dots \quad (3.125)$$

расщеплений (рис. 3.84б). Отношение их интенсивностей в каждом данном случае соответствует биномиальным коэффициентам в выражении для $(a+b)^{M-1}$.

Интерпретацию спектров ЯМР иногда можно существенно упростить введением парамагнитных сдвигающих реагентов [268], которые способствуют более полному разрешению сигналов с различным химическим сдвигом по сравнению с расщеплением, обусловленным спин-спиновым взаимодействием.

Принцип устройства спектрометров ЯМР показан на рис. 3.81. В качестве излучателей и детекторов служат высокочастотные катушки в резонансных контурах. Образец в тонкостенной стеклянной ампуле помещают между полюсами магнита. Для усреднения соседних локальных полей образец вращают под определенным углом к магнитному полю, что приводит к сужению резонансных сигналов.

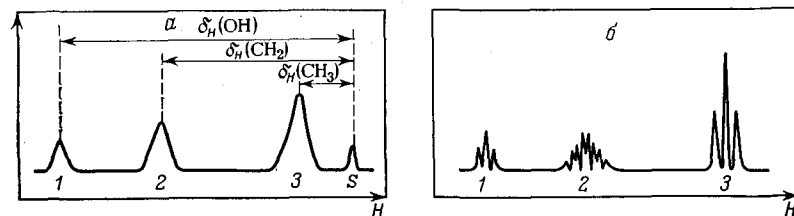


Рис. 3.84. Спектр протонного магнитного резонанса этилового спирта: а — при низком разрешении; б — при высоком разрешении; сигналы протонов: 1 — гидроксильной группы; 2 — метиленовой группы (CH_2); 3 — метильной группы (CH_3); s — стандарт.

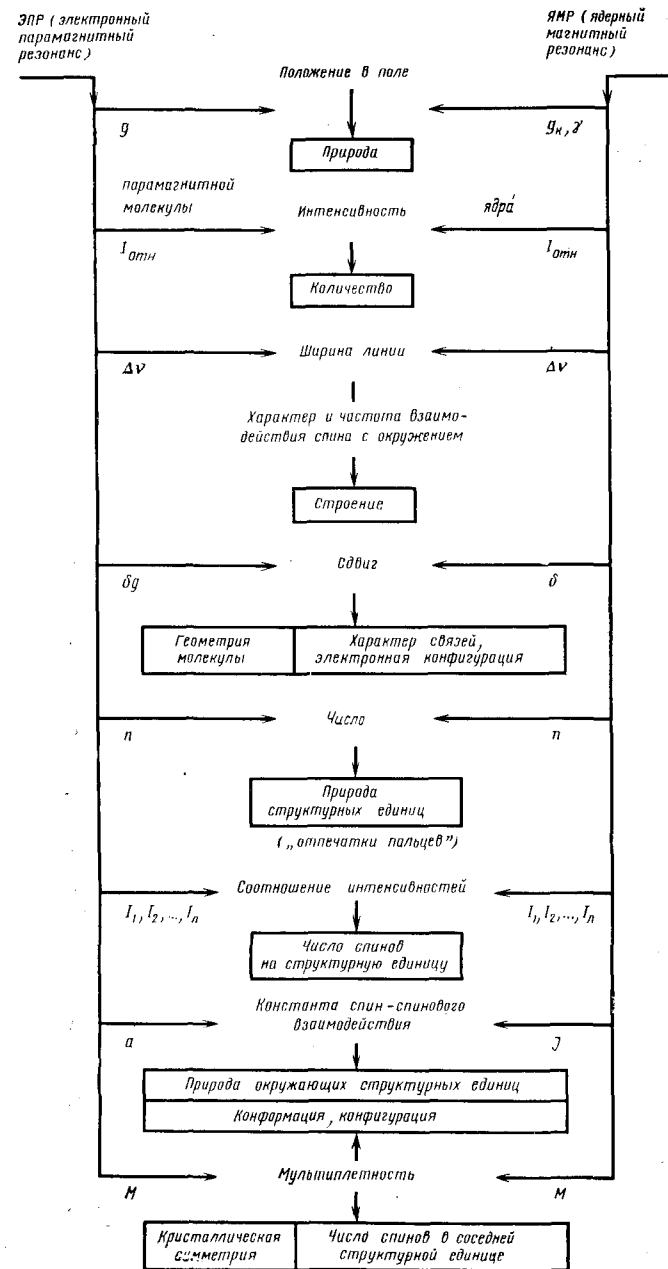


Рис. 3.85. Аналитическая информация, получаемая из резонансных сигналов.

Из всех методов ядерной спектроскопии наибольшее значение и распространение получил *протонный резонанс* (ПМР). В последнее время в связи с усовершенствованием аппаратуры и введением *импульсной Фурье-спектроскопии* стала приобретать значение *спектроскопия ЯМР ^{13}C* [269]. Известную роль играет также двойной ядерный магнитный резонанс, в котором два переменных магнитных поля H_1 и H_2 одновременно возбуждают два рода ядер к резонансному поглощению. Поле H_2 может также служить как возмущающее поле при анализе спектров [270]. Разнообразные эффекты в спектрах ядерного резонанса и получаемая из них информация показаны на рис. 3.85.

Литература для углубленного изучения: [258—267].

3.4.3.3. Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса

Для атомных ядер с ядерным спином $I > 1/2$ не характерно сферически симметричное распределение заряда, и поэтому они имеют квадрупольный момент. В неоднородных электрических полях (кристаллическое поле и поле молекулы) энергетический уровень ядра расщепляется на квадрупольные подуровни, между которыми под действием переменных высокочастотных полей происходят переходы. Исследованием этих переходов занимается *спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса* (ЯКР). С ее помощью можно получать информацию о состоянии связей, а также о структуре кристаллов, причем она дополняет спектроскопию ЯМР и даже отчасти ее превосходит.

Квадрупольные моменты косвенно можно обнаружить или оценить, исходя из тонкой или сверхтонкой структуры в спектрах Мёссбауэра (см. 3.4.5.1), ЭПР и ЯМР, микроволновых спектров (см. 3.4.3.1.1), а также оптических атомно-эмиссионных спектров (см. 3.4.4.2.1).

Литература для углубленного изучения: [153, с. 259; 271].

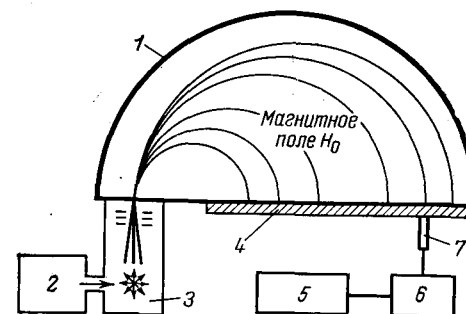
3.4.3.4. Масс-спектроскопия

Масс-спектроскопия позволяет определять массу ионов, ионизированных молекул или фрагментов молекул (с учетом их заряда) по отклонению в магнитных и электрических полях или по кинетической энергии.

Принципиальная схема масс-спектрометра показана на рис. 3.86. Исследуемое вещество в виде газа или пара вводят в источник ионов, в котором оно ионизируется. В табл. 3.15 представлены важнейшие способы возбуждения, давшие название и методам масс-спектроскопии; методы 1—6 часто объединяют под названием *масс-спектроскопии органических соединений*, а методы 7—11 — под названием *масс-спектроскопии твердого тела*.

Рис. 3.86. Схема масс-спектрометрической установки в виде масс-спектрографа с фотопластинкой и в виде масс-спектрометра с фотоэлектронным умножителем (ФЭУ):

1 — монохроматор; 2 — образец; 3 — источник ионов; 4 — фотопластинка; 5 — самописец; 6 — усилитель; 7 — ФЭУ.



Ускоряющее напряжение сообщает ионам, образующимся в источнике ионов, энергию

$$E = eU = \frac{m}{2} v^2 \quad (3.126)$$

Путь иона в магнитном поле H характеризуется радиусом

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2U \frac{m}{e}} \quad (3.127)$$

Масс-спектры получают, одновременно регистрируя все ионные пучки на одной фотопластинке (см. рис. 3.86) (*масс-спектрография*) или непрерывно изменяя радиусы (варьируя H или U), так что различные пучки ионов достигают улавливающего электрода последовательно (*масс-спектрометрия*). Разрешающая способность (по массе) простейших приборов лежит в пределах 200—2000. Масс-спектрометры высокого разрешения, работающие по принципу двойной фокусировки в электрическом и магнитном полях, обладают разрешающей способностью 20 000—200 000.

Времяпролетные (динамические) масс-спектрометры работают без участия магнитного поля [282, 283] (рис. 3.87); ионы различной массы, согласно уравнению (3.126), достигают детектора в различные моменты времени t :

$$t = l \sqrt{\frac{1}{2U} \frac{m}{e}} \quad (3.128)$$

Главной областью применения масс-спектроскопии является *идентификация и установление строения органических соединений*. По положению молекулярных пиков определяют *молекулярную*

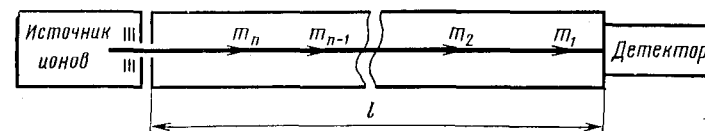


Рис. 3.87. Принцип работы времяпролетного масс-спектрометра.
 $m_1 < m_2 < \dots < m_{n-1} < m_n$.

Таблица 3.15. Методы возбуждения в масс-спектропии

Способ возбуждения в ионном источнике	Технические данные	Характеристика возбуждения	Исследуемые материалы
1. Электронный удар	Тепловые электроны, дополнительно ускоренные до $E_k = 50 \div 100$ эВ Электроны низкой энергии $E_k = 10 \div 20$ эВ	Сильная диссоциация; главным образом, пики фрагментов Ничтожная фрагментация; более интенсивные молекулярные пики	Органические вещества, газообразные, жидкие или твердые с давлением пара $p \geq 10^{-4}$ Па
2. Захват электронов	Тепловые электроны $E_k = 5 \cdot 10^{-2} \div 1$ эВ	Едва заметная фрагментация; интенсивные молекулярные пики	
3. Ионизация полем	Электрические поля $E = 10^6 \div 10^8$ В·см $^{-1}$	Небольшая фрагментация; интенсивные молекулярные пики	
4. Десорбция в поле	Десорбция адсорбированных источником проб в электрическом поле	Фрагментации нет; только молекулярные пики	
5. Химическая ионизация	Ионизация в плазме посредством вспомогательного газа	Мало линий; молекулярные пики $M-1$, M , $M+1$	
6. Фотоионизация	УФ-излучение 150—80 нм	Мало линий; интенсивные молекулярные пики	
7. Высокочастотный разряд	Образцы (токопроводящие) служат одновременно электродами $I = 10^{-4} \div 0,1$ нм $U = 10 \div 100$ В	Диаметр кратера 10—100 мкм, глубина 1—10 мкм; возможно сканирование; условия разряда непостоянны	Твердые неорганические материалы
8. Дуга переменного тока	$I = 1 \div 100$ А $U = 4 \div 12$ В	Лучшая воспроизводимость разряда, чем в п. 7	
9. Возбуждение низковольтной дуги высоким напряжением	Напряжение зажигания 40 кВ, дуга постоянного тока 200 В	Соединяет преимущества п.п. 7 и 8	
10. Луч лазера	Не регулируется, $E = 0,5 \div 1$ Дж	См. 3.4.4.2	
11. Ионный удар	Первичные ионы Ag^+ или O^+ , $E \approx 10^3$ эВ	Глубинное разрешение 5—10 нм, регулируют энергией первичных ионов	

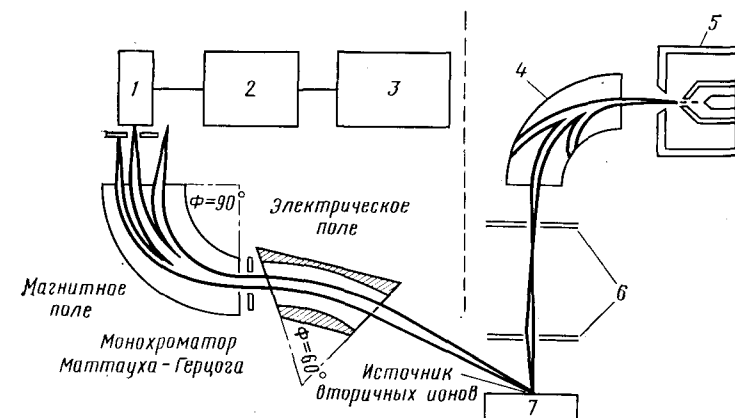


Рис. 3.88. Схема вторично-ионного микрозонда [278].

массу, а по положению и интенсивности относящихся к ним изотопных пиков с учетом естественного изотопного состава — *брутто-формулу* соответствующего соединения (см. рис. 4.17).

По пикам характеристических фрагментов молекулы и по разности их масс судят о *строении*. Предпосылкой для структурного анализа служит знание механизма фрагментации, причем так называемые метастабильные пики, которые частично представляют собой сильно уширенные линии, могут дать дополнительную информацию о реакциях на пути между источником ионов и разделяющей системой.

Поскольку для анализа достаточно ничтожно малого количества вещества — порядка нескольких мкг, масс-спектропия удобна для идентификации смесей, разделенных газо-жидкостной хроматографией; все большее распространение находит масс-спектрометрия в сочетании с другими методами (см. 2.2.3.2.2).

Первым применением масс-спектропии был *изотопный анализ*, который в настоящее время служит преимущественно для исследования механизмов реакций, процессов диффузии, фазовых равновесий и для контроля изотопного замещения в меченых соединениях.

Возрастающее значение приобретает *масс-спектропия твердого тела*, относящаяся к наиболее эффективным методам определения двумерного элементного распределения. Так как относительные факторы чувствительности для всех элементов — величины одного порядка, масс-спектропия твердого тела, наряду с определением *природы* элементов, позволяет также получать количественные данные об их *содержании* без градуировки.

Если вторичные ионы получают ионной бомбардировкой, то говорят о *микроанализе* (SIMA) или *масс-спектропии* (SIMS) *вторичных ионов* (рис. 3.88) [151, 278]. Пока это единственный метод, позволяющий получать информацию непосредственно об

Т а б л и ц а 3.16. Систематика атомных квантовых чисел

$R=R_{\infty}/(1+m_e/M_K)$ —константа Ридберга;

$R_{\infty}=2\pi^2m_e e^4/\hbar^3 c=109\,737\text{ см}^{-1}$; $\hbar=h/2\pi$; Z^* —эффективный заряд ядра.

Квантовые числа	Описываемое состояние	Соотношение	Возможные значения
Для электронов и одноэлектронных атомов			
Главное квантовое число n	Термы (уровни энергии) электрона в атоме	$n^2 = -\frac{Rhc}{E} Z^{*2}$	$1, 2, 3, \dots$
Побочное квантовое число l	Орбитальный момент электрона	$l = \frac{ L }{\hbar}$	$0, 1, 2, \dots, n-1$
Магнитное квантовое число m	Ориентация орбитального момента в пространстве (рис. 3.89а)	$m_l = l \cos \alpha$	$-1, \dots, 0, \dots, +1$
Спиновое квантовое число m_s	Собственный момент количества движения электрона	$m_s = \pm s$ $s = \frac{ S }{\hbar}$	$\pm 1/2$
Квантовое число полного момента электрона j	Результирующий орбитальный момент спин-орбитального взаимодействия электрона (см. рис. 3.89б)	$j = \frac{ J }{\hbar}$ $j = l + s$	$1/2, 3/2, 5/2, \dots$
Магнитное орбитальное квантовое число m	Ориентация общего орбитального момента электрона в пространстве	$m = j \cos \alpha$ $m = m_l + m_s$	$-j, \dots, +j$

Для многоэлектронных атомов

Результирующее орбитальное квантовое число L	Результирующий вращательный момент атома (векторная сумма всех отдельных моментов)	$L = \frac{ L }{\hbar}$ $L = \sum l_i$	$0, 1, 2, \dots$
Результирующее магнитное орбитальное квантовое число M_L	Ориентация результирующего орбитального момента атома в пространстве	$M_L = L \cos \alpha$ $M_L = \sum m_l$	$-L, \dots, +L$
Результирующее квантовое число собственного орбитального момента M_S	Результирующий собственный орбитальный момент атома (векторная сумма всех собственных моментов; спиновая мультиплетность)	$S = \frac{ S }{\hbar}$ $S = \sum s_i$ $M_S = \pm S$	$0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$
Квантовое число результирующего полного момента J	Результирующий общий момент вращения атома; спин-орбитальное взаимодействие (случай Рассела — Саундерса — преимущественно у легких атомов), как jj -взаимодействие (преимущественно у тяжелых атомов)	$J = \frac{ J }{\hbar}$ $J = L + S$ $J = \sum j_i$	$0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$
Результирующее магнитное квантовое число общего момента вращения M	Ориентация общего вращательного момента атома в пространстве	$M = M_L + M_S$ $M = J \cos \alpha$	$-J, \dots, +J$

объемном распределении элементов в твердых телах, причем поверхность образца снимается послойно в условиях сканирования и анализируется.

Литература для углубленного изучения: [272—293].

3.4.4. ОСНОВЫ АНАЛИЗА АТОМНЫХ СПЕКТРОВ

Взаимодействие атомов с электромагнитным излучением или потоками частиц приводит к изменению внутренней энергии атомной системы, причем происходят переходы электронов между двумя дискретными уровнями или между одним уровнем и «континуумом» (ионизация). Необходимые для этих процессов значения энергии можно рассчитать методами квантовой теории; перечисленные в табл. 3.16 *квантовые числа* описывают энергетическое состояние электронов или атомов (рис. 3.89). Термы атомных систем однозначно характеризуются согласно рис. 3.90 (вместо $L=0, 1, 2, 3, \dots$ употребляются символы $L=S, P, D, F, \dots$). Любые взаимодействия атомов с излучением всегда сопровождаются изменением хотя бы одного квантового числа.

Действительны следующие правила отбора:

$$\begin{aligned}\Delta n &= \pm 0, 1, 2, 3, \dots \\ \Delta L &= \pm 1 \\ \Delta J &= \pm 0, 1 \text{ (исключение: } J = 0 \rightarrow J' = 0)\end{aligned} \quad (3.129)$$

Переходам $\Delta n \neq 0$ между близкими к ядру уровнями, как правило, отвечают сигналы в рентгеновской области. При $\Delta n = 0$ соответствующие линии располагаются в УФ- или видимой (оптической) области, так же как и переходы $n \rightarrow n'$ — в области валентных электронов. У легких элементов, внутренние электроны которых идентичны валентным, «рентгеновские» переходы также лежат в оптической области (серии Лаймана и Бальмера в спектре водорода).

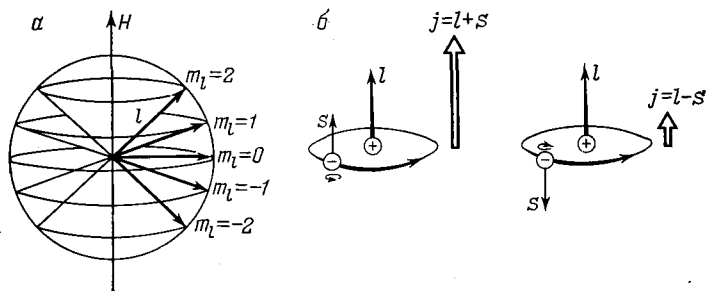
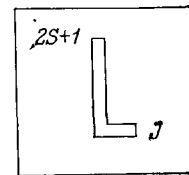


Рис. 3.89. Возможные положения орбитального момента в магнитном поле H (а) и векторное сложение орбитального момента и спина в общий момент количества движения электрона (б).

Рис. 3.90. Общее обозначение термов (см. табл. 3.16).



Вследствие возрастания числа орбитальных квантовых состояний с ростом главного квантового числа оптические спектры содержат больше линий, нежели рентгеновские.

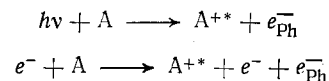
Возбуждение атомов к излучению происходит путем соударения частиц; наряду с этим у атомов также возможны флуоресценция и фосфоресценция, как следствие поглощения излучения.

Литература для углубленного изучения: [138—141].

3.4.4.1. Рентгеновская и электронная спектроскопия

Эквивалентность электромагнитного и корпускулярного излучений особенно отчетливо проявляется при сопоставлении рентгеновских лучей и электронов. Обе формы энергии не только возбуждают одинаковые первичные процессы в атомах, но и проявляются в виде вторичного излучения, определяемого релаксационными процессами.

Первичный процесс охватывает поглощение рентгеновских лучей или электронов и *фотоионизацию* соответствующего атома (рис. 3.91а):



Поглощение лучистой энергии, подчиняющееся экспоненциальному закону

$$I = I_0 \exp(-\mu_m d) \quad (3.130)$$

где $d = \rho x$ — поверхностная плотность, г/см²; μ_m — массовый коэффициент поглощения.

обнаруживает поэтому при определенных длинах волн разрывы, так называемые *края поглощения* (см. рис. 3.91), которые следует относить к специфическому поглощению, обусловленному ионизацией. Кинетическая энергия испускаемых *фотоэлектронов* e_{ph} так же характерна для определенных уровней атомов (рис. 3.91д), как и края поглощения.

Атом может терять возбуждение либо путем испускания *рентгеновских квантов* $h\nu_E$, либо высвобождая *электроны Оже* e_{Au} (см. рис. 3.91 б, в):



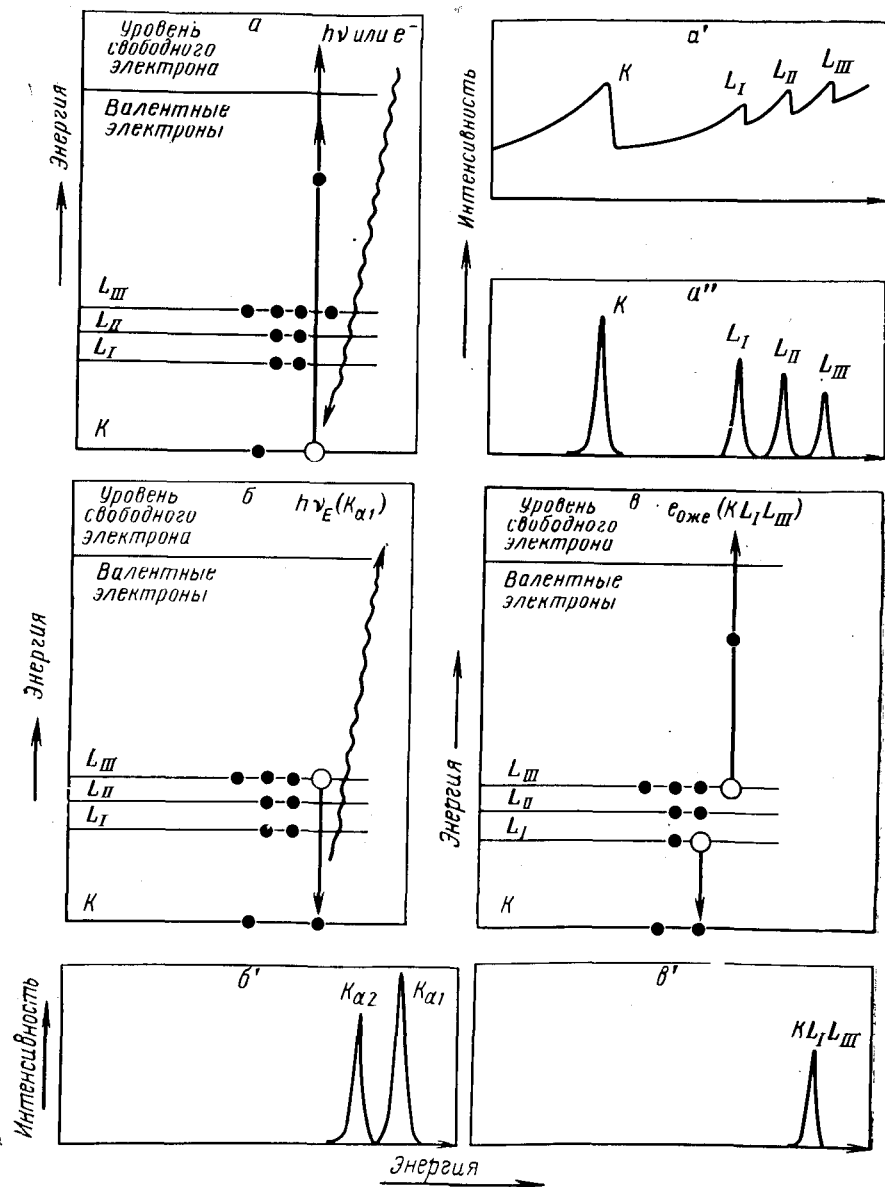
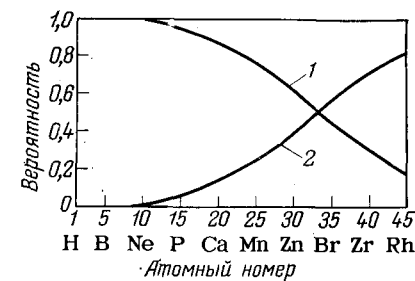


Рис. 3.91. Элементарные процессы в рентгеновской и электронной спектроскопии и схематические изображения соответствующих спектров.

Первичный процесс: a — возбуждение (поглощение и фотоизлучение), a' — спектр поглощения, a'' — фотоэлектронный спектр. Вторичные процессы (релаксация): Рентгеновская флуоресценция и излучение (b) и соответствующий спектр (b'); эффект Оже (v) и спектр Оже-электронов (v').

Рис. 3.92. Вероятность появления эффекта Оже или рентгеновской флуоресценции у элементов в зависимости от их атомного номера:

1 — эмиссия электронов Оже; 2 — рентгеновская флуоресценция.



Вероятность появления рентгеновских квантов и, соответственно, эффекта Оже (внутреннего фотоэффекта), зависящую от заряда ядра, иллюстрирует рис. 3.92.

В рентгеновской и электронной спектроскопии информация поступает от поверхности образца (рис. 3.93). Она в высшей степени зависит от состава (матричный эффект) и состояния поверхности образца. В макроскопическом смысле рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопия, как и спектроскопия Оже, являются неразрушающими методами анализа.

3.4.4.1.1. Рентгеновская эмиссионная и флуоресцентная спектроскопия

Рентгеновская спектроскопия позволяет определять природу и количества составных частей пробы по характерным спектрам, возникающим под действием более жесткого рентгеновского излучения (рентгеновская флуоресцентная спектроскопия) или электронных пучков (рентгеновская эмиссионная спектроскопия). Рентгеновская флуоресценция возникает также и при γ - или β -облучении от радиоактивных источников.

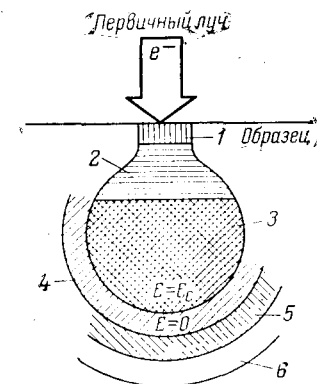


Рис. 3.93. Возбуждаемая часть образца при воздействии электронного пучка:

1 — область испускания вторичных электронов (фотоэлектронов и электронов Оже); 2 — 10 нм; 2 — область аналитически полезных электронов обратного рассеяния, используемая в анализе; 3 — область характеристического рентгеновского излучения ($E \geq E_c$) (область проникновения первичных электронов: 1000—2000 нм; 4 — область тормозного рентгеновского излучения; 5 — область отраженных рентгеновских лучей (интерференция Косселя); E_c — энергия возбуждения характеристического рентгеновского излучения.

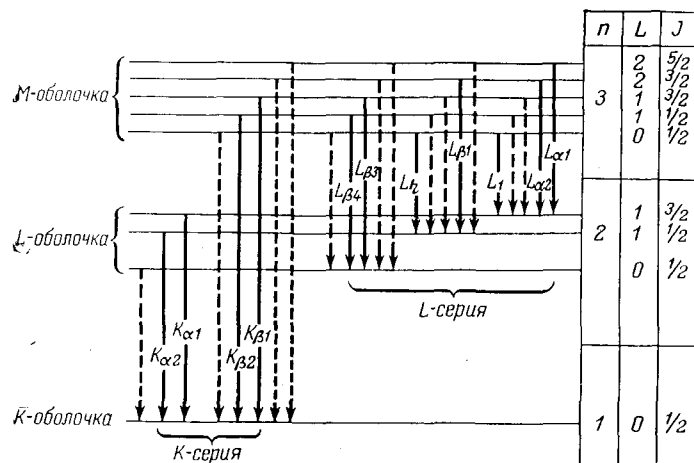


Рис. 3.94. Схема переходов между термами во внутренних электронных оболочках.

Переходы, показанные пунктиром, запрещены правилами отбора.

Для волновых чисел рентгеновских сигналов действительно правило Мозли:

$$\bar{\nu} = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (3.131)$$

где R — константа Ридберга (см. табл. 3.16); Z — заряд ядра; σ — константа экранирования; n, n' — главные квантовые числа ($n' > n$).

Возможные переходы между термами K -, L - и M -оболочек и обозначения соответствующих рентгеновских линий показаны на рис. 3.94.

При электронном возбуждении рентгеновского излучения образец, служащий антикатодом, приходится помещать в разъемную рентгеновскую трубку, поэтому в аналитической практике почти исключительно пользуются технически легче осуществимой флуоресцентной рентгеновской спектроскопией. Принципиальная схема спектрометра показана на рис. 3.95.

Источником излучения высокой энергии, необходимого для возбуждения, служит рентгеновская трубка, причем ускоренные электроны сильно тормозятся, достигая анода. Теряющаяся при этом кинетическая энергия превращается в рентгеновское излучение (тормозное излучение). При достаточно высоком напряжении возбуждения на непрерывный спектр торможения накладывается характерный рентгеновский спектр материала анода (рис. 3.96); оба типа излучения пригодны для возбуждения флуоресценции. Необходимо, чтобы энергия первичного излучения соответствовала положению абсорбционных кантов возбуждаемого элемента.

Вызываемое первичным излучением флуоресцентное излучение можно затем диспергировать по длинам волн или по энергиям. Для разложения по длинам волн применяют кристаллы с подходящими межплоскостными расстояниями (рис. 3.97), «отражающие» рентгеновские лучи под определенным углом, если выполняется закон Брегга (см. 3.4.2.2):

$$\lambda = (2d/n) \sin \vartheta \quad (3.132)$$

Таким образом, рентгеновскую спектроскопию можно рассматривать как обращенную рентгеновскую дифрактометрию.

Наряду с нефокусирующими плоскими кристаллами используются также (преимущественно для исследования микрообластей образца) изогнутые кристаллы фокусирующего действия. Исследуемую область длин волн просматривают при одновременном вращении кристалла-анализатора и детектора с помощью гониометрического устройства.

Приемниками излучения служат, главным образом, пропорциональные и сцинтилляционные счетчики, преобразующие рентгеновские кванты в импульсы напряжения. Как и в других методах анализа, в которых измерительные значения получают путем счета, вследствие чего их распределение подчиняется закону Пуассона-

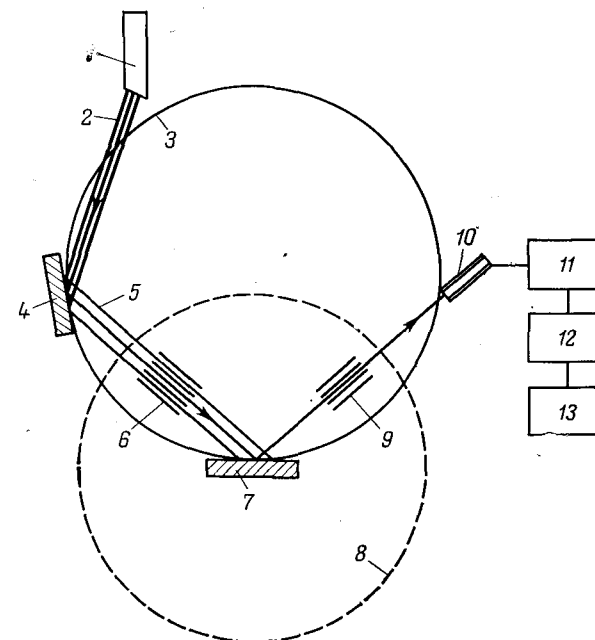


Рис. 3.95. Схема рентгеновского спектрометра:

1 — рентгеновская трубка; 2 — первичное излучение; 3 — флуоресцентное излучение; 4 — образец; 5 — фокусирующий контур (Роуланда); 6 — входной коллиматор; 7 — кристалл-анализатор; 8 — гониометр; 9 — выходной коллиматор; 10 — счетчик; 11 — импульсный усилитель; 12 — анализатор амплитуд импульсов (дискриминатор); 13 — выдача данных.

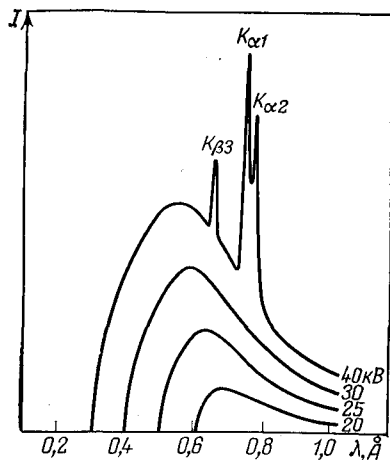


Рис. 3.96. Распределение интенсивностей тормозного излучения при различных напряжениях трубки для элемента с напряжением возбуждения U_A 30 кВ $< U_A < 40$ кВ (появление характеристического излучения).

на, в рентгеновской спектроскопии стандартное отклонение $\sigma = \sqrt{N}$, где N — число импульсов.

В рентгеновской спектроскопии с дисперсией энергии применяют полупроводниковые детекторы [302], преимущественно Ge(Li) или Si(Li), которые в сочетании с многоканальными импульсными анализаторами разлагают излучение по энергиям (рис. 3.98). Для

этого не требуется ни гониометрическое устройство, ни кристалл-анализатор; поэтому диспергирующие рентгеновские спектрометры особенно легко поддаются автоматизации.

Методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии можно исследовать жидкости, порошки (однородные, чаще в виде таблеток) и компактные твердые тела. Во избежание ошибок поверхность образца должна быть чистой и плоской, что достигается травлением и полировкой. Исследование тонких слоев особенно благоприятно, поскольку матричный эффект проявляется в минимальной степени. С помощью рентгеновской флуоресценции или поглощения можно также определять толщину слоев.

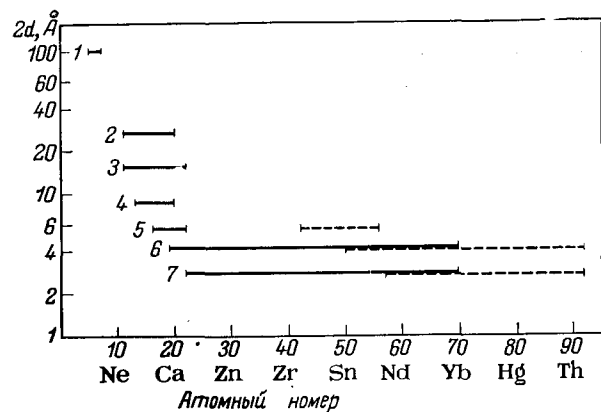
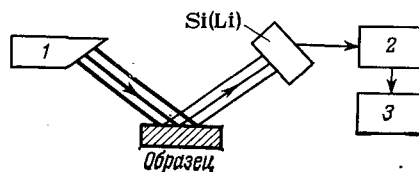


Рис. 3.97. Области применения различных кристаллов-анализаторов для K-спектров (сплошная линия) и L-спектров (пунктирная линия): 1 — стеарат свинца; 2 — кислый фталат калия (100); 3 — тис (020); 4 — пентаэритрит (002); 5 — хлорид натрия (200); 6 — фторид лития (200); 7 — топаз (303).

Рис. 3.98. Схема рентгеновского спектрометра с рассеянием энергии:

1 — рентгеновская трубка; 2 — многоканальный анализатор амплитуд импульсов; 3 — выдача данных.



При анализе компактных, сплошных материалов на интенсивность флуоресценции влияют примесные элементы, главным образом, вследствие поглощения первичного и флуоресцентного излучения. Кроме того, дополнительную (вторичную) флуоресценцию может вызвать флуоресцентное излучение матрицы. Эти источники ошибок при оценке с помощью ЭВМ частично могут быть устранены расчетным путем.

Специальный метод, нашедший широкое распространение, представляет собой электроннолучевой микроанализ (ESMA) [305]. Он объединяет рентгеновскую спектрометрию с электронной микроскопией (см. 3.4.2.1).

Возникающие при работе с электроннолучевым микрозондом взаимодействия, имеющие аналитическое значение, показаны на рис. 3.99. Для элементного анализа пользуются только рентгеновским излучением. Благодаря возможности фокусирования первичного электронного пучка на поверхности образца ≈ 1 мкм² можно проводить локальный (по точкам) анализ или, соответственно, одно- и двумерный анализ распределений (линейный и плоскостной). При этом поверхность образца многократно сканируют электронным пучком, направляемым электромагнитными полями.

В табл. 3.17 сопоставлены количества информации для различных вариантов ESMA. Следует обратить внимание на то, что, в соответствии с аналитическим соотношением неопределенности (см. 1.4.2) [44], с возрастанием геометрической разрешающей

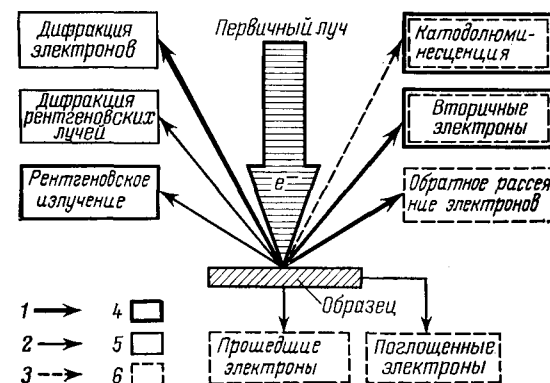


Рис. 3.99. Взаимодействия в электроннолучевом микрозонде, пригодные для получения аналитической информации.

Таблица 3.17. Аналитическая информация, получаемая с помощью электроннолучевого микронда (снабженного двумя спектрометрами)

Способ анализа	Аналитическая информация	A^*	n	$\lg m$	$M_{p'}$ бит
Точечный анализ (нуль-мерный)	Идентификация всех элементов с $Z \geq 4$; количественное определение двух элементов	1 1	88 2	1 8	88 16
Линейный анализ (одно-мерный)	Распределение двух элементов вдоль прямой (профиль концентраций — полуколичественно)	30	2	4	240
Поверхностный анализ (двухмерный)	Распределение одного элемента в микрообластях поверхности	1000	1	1	1000

* A — геометрическая разрешающая способность (отнесенная к $L=100$ мкм или, соответственно, к $F=10^4$ мкм²); n — число определяемых элементов; M_p — потенциальный объем информации (см. 1.4.2).

способности как достижимая точность, так и число определяемых элементов уменьшаются.

Для элементов со средними значениями атомного номера наименьшие определяемые количества составляют порядка 10^{-14} г; при объеме пробы 1—20 мкм³ это соответствует концентрациям 1— $10^{-2}\%$ (мол.).

Для получения изображения предпочтительны вторичные электроны, причем в зависимости от способа регистрации на изображении проявляются контрасты топографии, потенциалов или распределения элементов. Изображения, по сравнению с электронно-микроскопическими, отличаются значительной резкостью.

Рентгеновская спектроскопия служит преимущественно целям элементного анализа. Характер химической связи в рентгеновских спектрах играет в общем второстепенную роль. Лишь для легких элементов, у которых внутренние уровни в значительной степени принимают участие в связывании атомов, наблюдаются смещения линий, на основании которых можно судить о характере связи. Однако влияние химического связывания в значительно большей мере проявляется в электронных спектрах.

Литература для углубленного изучения: [294—306].

3.4.4.1.2. Фотоэлектронная спектроскопия

Под фотоэлектронной спектроскопией подразумевают измерение кинетической энергии электронов, испускаемых веществом вследствие фотоэффекта при воздействии электронных пучков, рентгеновского или УФ-излучения.

Как и электронная спектроскопия Оже, фотоэлектронная спектроскопия занимает особое положение среди прочих спектроскопических методов анализа, так как с ее помощью определяют не разность уровней энергии, но абсолютное значение E_N . В случае фотоэлектронной спектроскопии оно определяется по разности энергии возбуждения E_A или, соответственно, $h\nu_A$ и измеренной кинетической энергии:

$$E_N = E_A - E_k$$

$$E_N = h\nu_A - E_k \quad (3.133)$$

Следовательно, для высвобождения электрона с определенного уровня необходима некоторая минимальная энергия возбуждения; некоторые возможные случаи сопоставлены на рис. 3.100. По способу возбуждения часто различают *УФ-фотоэлектронную спектроскопию* и *рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию*.

Для измерения кинетической энергии используются различные типы электронных спектрометров: 1) спектрометры с встречным электростатическим полем (см. рис. 3.55); 2) магнитные или электростатические спектрометры с двойной фокусировкой (рис. 3.101а); 3) сферические электростатические спектрометры (рис. 3.101б). Детекторами служат чаще всего фотоэлектронные умножители.

С помощью фотоэлектронной спектроскопии можно исследовать поверхность твердых тел и адсорбированные на ней жидкие или газообразные вещества без их разрушения. Глубина выхода электронов достигает максимально 10 нм, причем для глубин $d > 2 \div 3$ нм наблюдаются характерные потери энергии. Поэтому метод пригоден лишь для исследования поверхностей, и получаемая информация не является достаточно представительной для всего

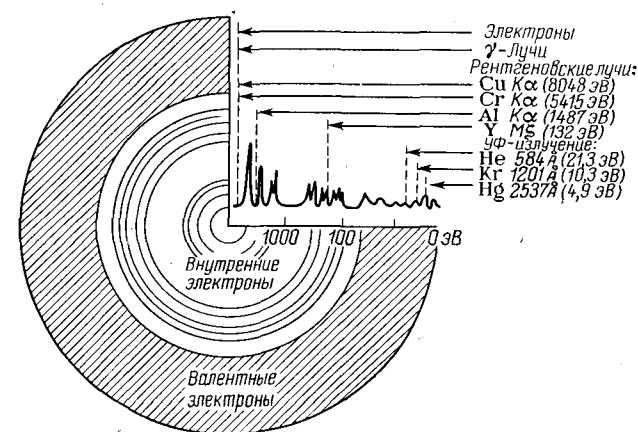


Рис. 3.100. Возможности возбуждения фотоэлектронного спектра (по [3.308]).

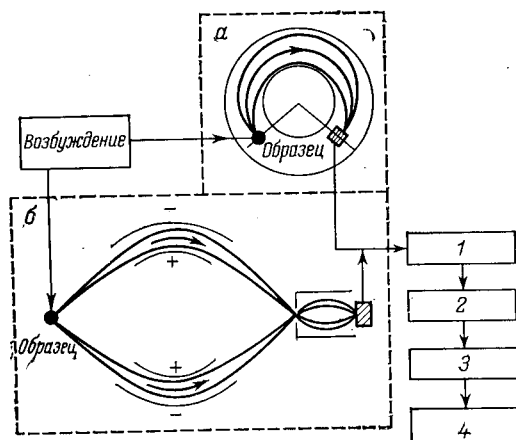


Рис. 3.101. Принципиальная схема электронного спектрометра:

а — с магнитным полем двойной фокусировки в качестве анализатора; б — со сферическим электростатическим монохроматором в качестве анализатора. Возбуждение: УФ-излучение, рентгеновское излучение, электроны.

1 — детектор; 2 — усилитель; 3 — ЭВМ; 4 — выдача печатных данных.

твердого образца. Если адсорбированные вещества не являются предметом исследования, следует работать в высоком или сверхвысоком вакууме.

С учетом первичной энергии фотоэлектронные сигналы специфичны для элементов и по ним можно судить об элементном составе поверхности, причем определяются все элементы с атомным номером, большим единицы. В качестве метода исследования поверхностей фотоэлектронная спектроскопия позволяет определять покрытия, соответствующие мономолекулярному слою [312].

Информация о структуре может быть получена на основе химических сдвигов, которые наблюдаются, главным образом, для легких элементов вследствие влияния химических связей на орбитали. На рис. 3.102 показано, например, что для четырех углеродных атомов этилового эфира трифторуксусной кислоты, связанных с заместителями, которые различаются электроотрицательностями, в фотоэлектронном спектре наблюдаются четыре разных сигнала.

Предел обнаружения достигает приблизительно 10^{-10} г, что при исследовании поверхностей порядка $0,5 \text{ см}^2$ соответствует содержанию $1-0,1\%$ (мол.).

3.4.4.1.3. Оже-спектроскопия

При помощи электронной спектроскопии Оже измеряют кинетическую энергию фотоэлектронов

Рис. 3.102. Фотоэлектронный спектр 1s-электронов углеродных атомов в молекуле этилового эфира трифторуксусной кислоты [311].

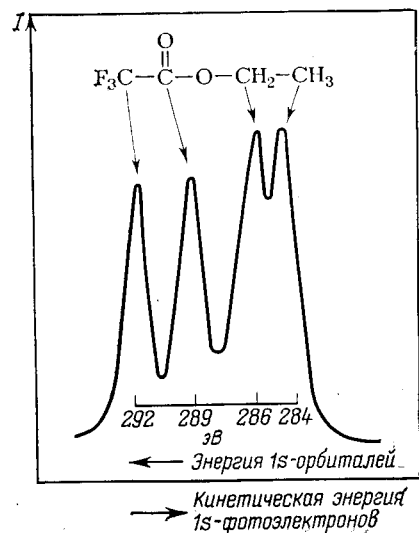
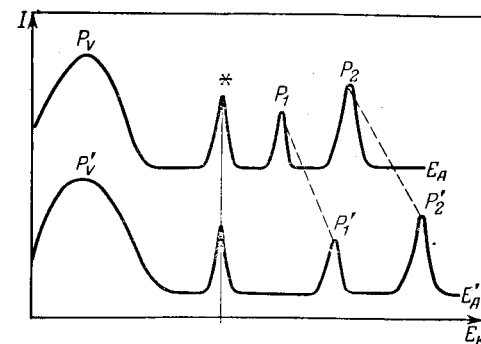


Рис. 3.103. Спектр вторичных электронов при двух различных энергиях возбуждения $E_A < E'_A$:

* — при энергии электронов Оже; P_V — пик фотоэлектронов валентной полосы; P_1, P_2 или P'_1, P'_2 — пики двух фотоэлектронов.



тическую энергию электронов, испускаемых при эффекте Оже (внутреннем фотоэффекте) после предварительной фотоионизации.

В отличие от фотоэлектронной спектроскопии специфическая для элементов энергия электронов Оже не зависит от энергии возбуждения:

$$E_{Au} = E_{N1} - E_{N2} - E_{N3} \quad (3.134)$$

где $N1$ — первично ионизованный уровень (уровень фотоэлектронов); $N2$ — исходный уровень переходящего в первичную дырку электрона; $N3$ — исходный уровень электрона Оже.

В принципе пики фотоэлектронов и пики электронов Оже наблюдаются в спектре энергии совместно. Однозначно их можно различить, варьируя энергию возбуждения, причем будет изменяться только кинетическая энергия фотоэлектронов (рис. 3.103).

Электроны Оже излучаются из глубины, соответствующей 4—6 атомным слоям; всякое изменение поверхности приводит к изменению положения и интенсивности пиков Оже-электронов. Поэтому для получения истинных, неискаженных спектров необходимо работать в сверхвысоком вакууме порядка $10^{-8}-10^{-9}$ Па.

При элементном анализе пределы обнаружения в зависимости от системы анализатора составляют $10^{-3}-10^{-5}$ монослоев, причем количественные данные относительно ненадежны. Как и в фотоэлектронной спектроскопии, по химическим сдвигам δE и форме сигналов можно делать заключения об окружении и характере связывания атомов.

Наиболее часто на практике применяется основанная на работах Зигбана комбинированная фотоэлектронная спектроскопия и спектроскопия Оже (ESCA, Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis) [311, 312].

Спектроскопия Оже представляет собой неразрушающий метод исследования. В последнее время ее начали применять в комбинации со вторично-ионным микроанализом (SIMA — электронный спектрометр Оже) для трехмерного распределительного анализа, особенно для определения профилей диффузии.

Литература для углубленного изучения: [148, 307—315].

3.4.4.1.4. Спектроскопия потерь электронной энергии

Когда электроны высокой энергии (20—100 кэВ) проникают в образец, отражаясь или проходя через него, происходит потеря энергии, что является следствием возбуждения отдельных электронов, а также коллективных эффектов, из которых наиболее важным является возникновение плазмонов. Измеренную потерю энергии не всегда можно однозначно отнести к какому-либо определенному способу возбуждения.

Получаемые спектры потерь энергии охватывают область 1—2000 эВ. Они позволяют судить как об атомных уровнях энергии, так и о процессах поглощения рентгеновского излучения.

При применении электронного микроскопа для измерения потерь энергии разрешающая способность для исследуемого участка образца составляет около 10 нм. Если в получении изображения участвуют электроны, претерпевшие определенную потерю энергии в образце, можно сделать выводы и о самом образце, главным образом о его однородности.

Поскольку плотность газов ничтожно мала, их анализ методом спектроскопии потерь энергии протекает в благоприятных экспериментальных условиях. При этом соотношение сигнал — шум достигает значения 10^8 ; это соответствует, например, обнаружению 10 частей оксида углерода в 1 млн. частей воздуха.

Литература для углубленного изучения: [174, 365, 366].

3.4.4.1.5. Спектроскопия рентгеновского поглощения

Спектры рентгеновского поглощения в принципе несут такую же информацию, что и фотоэлектронные спектры (см. рис. 3.91г, д), хотя линии поглощения и кванты менее резки, чем фотоэлектронные сигналы. Поэтому и объем информации, получаемой из химических сдвигов, меньше по сравнению с методом ESCA.

Положение кантов является характерным для элементов; на основании закона поглощения (уравнения 3.130) возможно получение количественных данных.

Локальные различия поглощающей способности неоднородных веществ дают информацию о структурных особенностях вплоть до макроскопических дефектов (дефектоскопия).

Огромное значение рентгеновское поглощение имеет в медицинской рентгенодиагностике.

Литература для углубленного изучения: [297, 316—319].

3.4.4.2. Атомная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области

Оптическая атомная спектроскопия основана на наблюдении характерных линий излучения свободных атомов или ионов при ударном возбуждении в термически или электрически получаемой

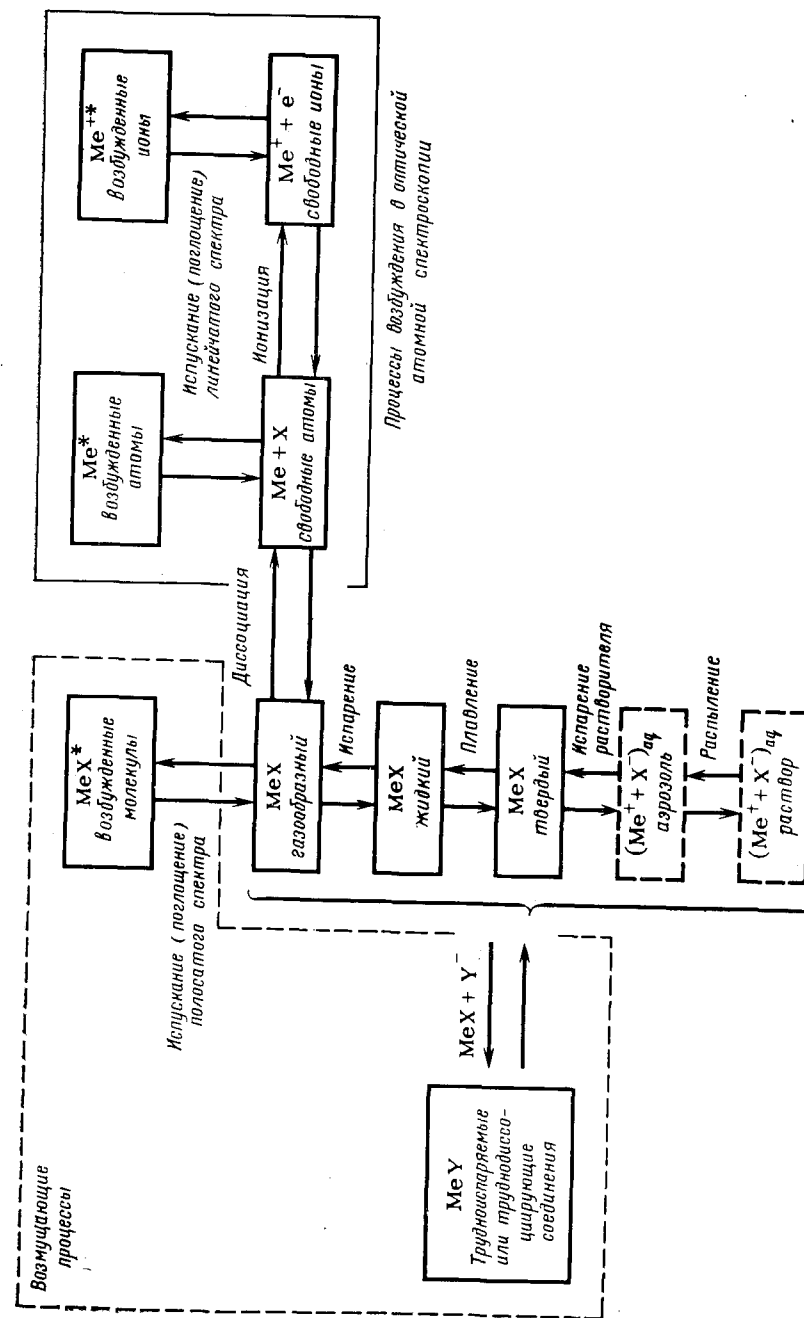


Рис. 3.104. Процессы, протекающие при испарении и возбуждении в атомной спектроскопии.

плазме или при электромагнитном возбуждении. На рис. 3.104 представлены отдельные процессы, связанные с процессом возбуждения.

Как показывает применение закона действующих масс к равновесию ионизации

$$p_{Me} + p_e - p_{Me} = K \quad (3.135)$$

которое, наряду с равновесием возбуждения, решающим образом определяет интенсивность излучения, элементы-партнеры вследствие повышения электронного давления p_e могут оказывать сильное влияние на интенсивность (*матричный эффект*). При ненарушенном термическом равновесии интенсивность линий прямо пропорциональна отношению заселенностей N_1/N_0 (см. уравнение 3.84), откуда получим:

$$I = AN_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (3.136)$$

где A — коэффициент перехода. Согласно этому, интенсивность преимущественно зависит от температуры возбуждения, которая для наиболее употребительных источников возбуждения приведена в табл. 3.18.

3.4.4.2.1. Атомно-эмиссионная спектроскопия

С помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа (*оптический эмиссионный спектральный анализ*, традиционно называемый просто *спектральным анализом*), исследуют линейчатые спектры возбужденных (тем или иным способом) атомов для определения природы и количеств отдельных элементов.

Благодаря высокой аналитической разрешающей способности (см. табл. 1.8) эмиссионный спектральный анализ в качестве «обзорного» метода дает возможность быстро и надежно устанавливать наличие основных, побочных и следовых компонентов.

Таблица 3.18. Температура различных источников возбуждения, применяемых в спектральном анализе

Источник возбуждения	T, К	Примечания
Пламя	2000—3500	Преимущественно возбуждение резонансных атомных линий
Дуга	4000—6000	Преобладание атомных линий в спектре
Искра	10 000—20 000	Преобладание ионных линий
Лазер	7000—8000	Нерегулируемый лазер с вспомогательным искровым разрядом
Лампа с полым катодом	300—т. пл.	Т. пл. — температура плавления материала катода; наполнение инертным газом при $p = 250 \div 700$ Па

По Шайбе — Ломакину, количественная оценка основана на зависимости интенсивности линий от концентрации:

$$I = \beta c^\alpha \quad (3.137)$$

Так как эмпирические факторы α и β зависят не только от искомого элемента и матрицы, но и от данных условий возбуждения, интенсивность линий определяемого элемента A относят к интенсивности линий элемента сравнения B , так что при $\lg I \equiv Y$ окончательно получим

$$\Delta Y = Y_A - Y_B = a \lg (c_A/c_B) + b \quad (3.138)$$

Как правило, оценку проводят графически.

Принципиальная схема спектрального прибора показана на рис. 3.105. Диспергирующими элементами служат главным образом призмы, дифракционные решетки и интерферометры. По способу регистрации спектров — на *фотопластинке* или с помощью фотоэлектрического детектора (чаще всего *фотоэлектронных умножителей*, ФЭУ) — различают *спектрографы* и *спектрометры* (квантометры); последние могут быть снабжены для каждого определяемого элемента специальным детектором (многоканальные спектрометры) или подвижным фотоэлектронным умножителем (одноканальные спектрометры последовательного действия). При спектрометрической регистрации фототок прямо пропорционален интенсивности света, при оценке на фотопластинках интенсивность определяют по почернению линии S согласно $Y = S/\gamma$ (γ — коэффициент контрастности фотографической эмульсии).

Методы анализа в атомно-эмиссионной спектроскопии различаются главным образом по способу возбуждения.

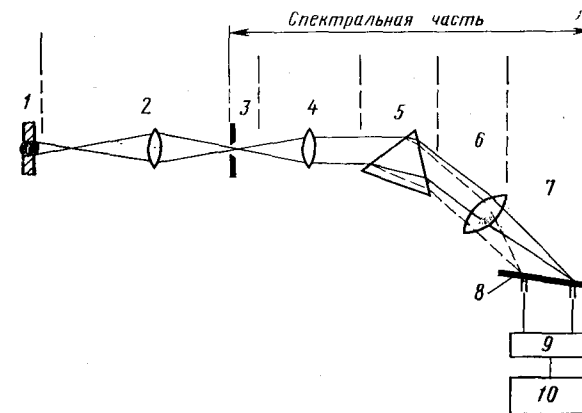


Рис. 3.105. Схема призмного спектрографа и спектрометра:

1 — источник возбуждения и образец; 2 — промежуточная система передачи изображения; 3 — щель; 4 — коллиматор; 5 — диспергирующий элемент; 6 — камера; 7 — детектор; 8 — фотоэлектронный умножитель; 9 — усилитель; 10 — выдача данных.

Пламенную фотометрию, вследствие относительно низкой температуры плазмы, применяют главным образом для легко возбуждаемых щелочных и щелочноземельных металлов. Из-за малого числа линий в спектрах этих элементов в качестве монохроматоров можно применять фильтры (металлические интерференционные фильтры).

Приемниками служат фотоэлементы или фотоэлектронные умножители.

Современные устройства для возбуждения позволяют пользоваться как *дуговым*, так и *искровым спектральным анализом*, включая все промежуточные виды. Как следует из табл. 3.19, каждый способ возбуждения имеет и свои преимущества, и свои недостатки, определяющие их пригодность для каждой данной задачи и исследуемого материала. Поэтому, например, дуговой разряд (угольные электроды) предпочитают применять для анализа тугоплавких металлов или непроводящих веществ и, вместе с тем, — для количественного и полуколичественного определения, особенно *следов* [326]. Искровой разряд, вследствие его высокой стабильности, применяют главным образом для количественного определения побочных составных частей или следов (порядка тысячных долей %) в металлических сплавах.

В соединении с фотоэлектрической регистрацией искровой и дуговой спектральный анализ легко поддается автоматизации; полностью автоматизированные спектрометры получили широкое распространение в металлургической промышленности.

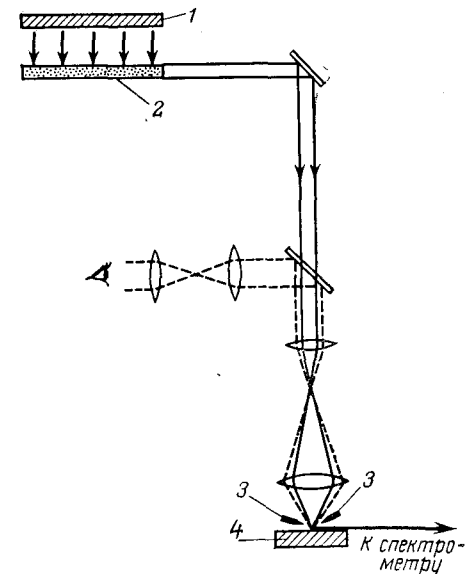
Частыми источниками помех в эмиссионном спектральном анализе, наряду с матричным эффектом, являются неоднородности

Таблица 3.19. Характеристика различных способов возбуждения в эмиссионном спектральном анализе

Характеристика	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> убывает </div> <div style="text-align: center;"> возрастает </div> </div>		
	Дуга постоянного тока	Дуга переменного тока	Искровой разряд
Нагревание материала электродов			
Стабильность и связанная с этим воспроизводимость			
Предел обнаружения			

Рис. 3.106. Схема лазерного источника возбуждения с микроскопом:

1 — лампа-вспышка; 2 — лазер-резонатор; 3 — вспомогательные электроды; 4 — образец.



пробы; с другой стороны, они облегчают получение информации о накоплениях элементов в определенных участках пробы.

С помощью *лазерного микроспектрального анализа* оказывается возможным проводить подлинно *локально-распределительный анализ*. Приборы для такого анализа состоят из твердотельного лазера, возбуждающего устройства, микроскопа для наблюдения поверхности пробы и фокусирования лазерного луча и светосильного спектрографа (рис. 3.106). Лазерный луч служит как для испарения материала, так и для возбуждения, которое часто поддерживается и вспомогательным искровым разрядом.

При действии лазерного луча в зависимости от материала образца и параметров возбуждения образуются кратеры диаметром 10—200 мкм и глубиной 10—100 мкм; это соответствует испарению 10^{-6} — 10^{-9} г материала. Абсолютный предел обнаружения составляет 10^{-8} — 10^{-10} г. Поэтому лазерный микроспектральный анализ применяется для установления (качественного и полуколичественного) распределения главных и побочных составных частей. В благоприятных условиях возможно определение милликоличеств.

Количественный анализ возможен с помощью лазеров с регулируемой добротностью (способ Q-switch), позволяющих также добиться ожидаемых размеров кратеров.

Высокой точностью и чувствительностью характеризуются специальные методы. Это относится в первую очередь к *плазменным источникам света* и *лампам тлеющего разряда*, с помощью которых удается осуществить высокоэнергетические переходы и, следовательно, возбуждение неметаллов. Особая форма трубок тлеющего разряда — в виде *полых катодов* — также широко применяется в эмиссионном спектральном анализе, хотя чаще ею пользуются в качестве источника света в атомно-адсорбционной спектроскопии.

Литература для углубленного изучения: [320—329].

3.4.4.2.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия

С помощью атомно-абсорбционной спектроскопии измеряют резонансное поглощение излучения определенной длины волны. Основой служит закон излучения Кирхгофа, согласно которому элемент поглощает излучение той же длины волны, которое он испускает в возбужденном состоянии. Доля поглощенного излучения пропорциональна концентрации данного элемента. Аналитическую функцию

$$c = E_A / (e_A l) \quad (3.139)$$

где E_A — атомная экстинкция; e_A — атомный коэффициент экстинкции; l — толщина поглощающего слоя.

используют для построения градуировочных кривых.

Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра и основные процессы, происходящие при поглощении, показаны на рис. 3.107. Источники атомизации и излучения пространственно разделены. Для получения свободных атомов служат блоки распылитель — горелка, как в пламенной фотометрии, а также беспламенные способы.

Наиболее подходящими источниками света являются полые катодные лампы, в которых материалом для катода служит определяемый элемент. Поэтому для каждого элемента требуется специальная катодная лампа, так что этот метод рентабелен лишь для серийных анализов. Все чаще применяют многоэлементные катодные лампы, хотя, разумеется, для возможных комбинаций элементов существуют известные ограничения.

Подходящими источниками света являются полые катодные лампы, в которых материалом для катода служит определяемый элемент. Поэтому для каждого элемента требуется специальная катодная лампа, так что этот метод рентабелен лишь для серийных анализов. Все чаще применяют многоэлементные катодные лампы, хотя, разумеется, для возможных комбинаций элементов существуют известные ограничения.

Рис. 3.107. Схема устройства и принцип действия атомно-абсорбционного спектрометра:

$I_{E,R}$ — интенсивность испускания резонансной линии; a — спектр испускания катодной лампы; b — поглощение резонансной линии в атомизаторе; c — спектр после прохождения луча через атомизатор; d — спектральная ширина щели монохроматора (D); δ — резонансная линия на приемнике; e — регистрируемый спектр.

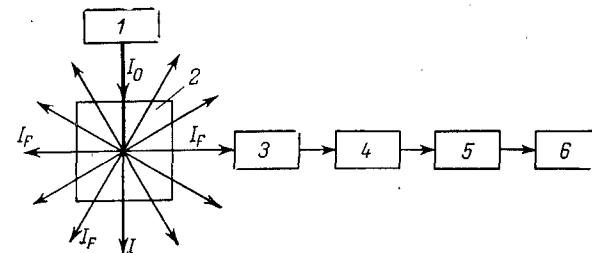
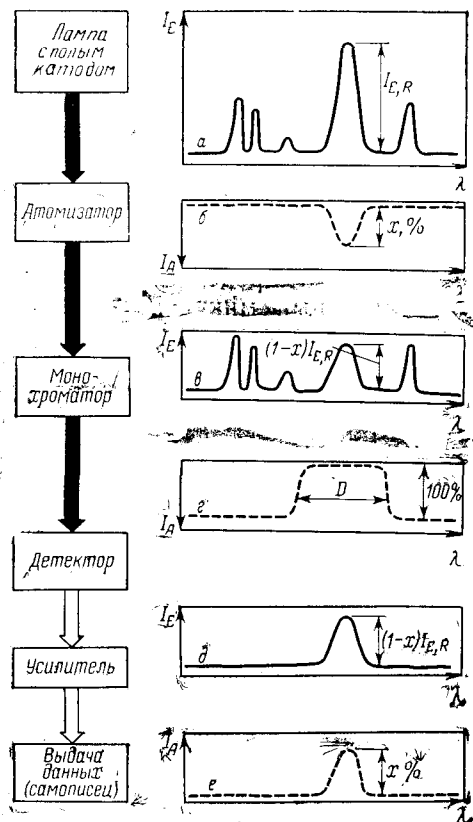


Рис. 3.108. Схема атомно-флуоресцентного спектрометра:

1 — источник возбуждающего света; 2 — атомизатор; 3 — монохроматор; 4 — детектор; 5 — усилитель; 6 — выдача данных (самописец).

Атомно-абсорбционная спектроскопия отличается высокой селективностью и чувствительностью. Поэтому ее преимущественно применяют для анализа следов (главным образом, неорганических веществ). Широкое распространение она получила, кроме того, в клинической и судебно-медицинской практике, анализе пищевых продуктов и окружающей среды.

Литература для углубленного изучения: [330—333].

3.4.4.2.3. Атомно-флуоресцентная спектроскопия

Под атомной флуоресценцией понимают дезактивацию состояний атомов, возбужденных за счет поглощения излучения; эта дезактивация сопровождается излучением. Она, следовательно, представляет собой процесс, обратный атомной абсорбции.

По своему устройству флуоресцентные спектрометры сходны с абсорбционными, лишь монохроматор и детектор расположены обычно под углом 90° к направлению первичного луча от источника возбуждения (рис. 3.108). В качестве источников света применяют линейные излучатели, которые испускают достаточно интенсивные линии с длиной волны меньшей, чем у резонансной линии определяемого элемента, а также сплошные излучатели, безэлектродные высокочастотные разрядные трубки и, в последнее время, лазеры [336]. Оценка производится по уравнению, аналогичному (3.139), с учетом выхода флуоресценции. Область применения атомной флуоресцентной спектроскопии в общем та же, что и абсорбционной; сравнительно высокие расходы на приборы окупаются большей чувствительностью по отношению ко многим элементам.

Литература для углубленного изучения: [333, с. 105; 334—336].

3.4.5. Основы ядерной спектроскопии

Для взаимодействия атомных ядер с электромагнитным или корпускулярным излучением необходимы высокоэнергетические γ -кванты или частицы с соизмеримой кинетической энергией (α -частицы и другие ионы, нейтроны, β -лучи), получаемые, как правило, от радиоактивных источников.

Взаимодействия с атомными ядрами могут быть представлены следующим образом: $A(a, b)B$. Здесь A и B символизируют, соответственно, ядро до и после взаимодействия, а i , соответственно, b — поглощенную или излученную частицу или фотон.

При возрастании энергии протекают следующие процессы.

1) Упругое рассеяние: $A(a, a)A$ (дифракция ионов, см. 3.4.2.2.4; дифракция нейтронов, см. 3.4.2.2.3; обратное β -рассеяние, см. 3.4.5.2.4; упругое γ -рассеяние). 2) Поглощение при взаимодействии с электронной оболочкой: $A(a, b)A$. 3) Неупругое рассеяние или аномальное упругое рассеяние (резонансное рассеяние) с возбуждением ядра: $A(a, a')A^*$. 4) Поглощение с превращением ядра, сопровождаемое испусканием частицы: $A(a, b)B$. 5) Поглощение с распадом ядра: $A(a, b)B^* \rightarrow C, D, \dots$

Из этих процессов лишь последний не нашел аналитического применения.

3.4.5.1. Мёссбауэровская спектроскопия

Спектроскопия Мессбауэра исследует переходы между уровнями ядра, вызываемые практически лишенным отдачи резонансным поглощением γ -излучения (спектроскопия γ -резонанса, ЯГР).

В отличие от оптического резонансного поглощения, при ядерном резонансном поглощении, вследствие большего энергетического интервала между ядерными уровнями и, следовательно, между поглощенной и излученной энергией, наблюдаются две особенности: 1) экспериментальная ширина линий (см. уравнение 3.88) вследствие теплового движения атомов определяется в значительной степени доплеровским расширением; 2) между линиями испускания и поглощения обнаруживаются обусловленные отдачей сдвиги, уменьшающие вероятность резонансного поглощения.

Хотя всякое испускание излучения связано с передачей некоторого импульса излучающей системе, по величине равного кванту излучения, экспериментально это может быть обнаружено лишь при столь высоких энергиях излучения, которые соответствуют γ -квантам.

Энергия отдачи E_R связана с импульсом фотона $p_\gamma = m_\gamma c = E_\gamma/c$ соотношением

$$E_R = \frac{1}{2} \frac{p_\gamma^2}{m_\gamma} = \frac{E_\gamma^2}{2m_\gamma c^2} \quad (3.140)$$

Этот процесс, иллюстрируемый рис. 3.109, для свободно движущихся атомов приводит к тому, что линия испускания смещает-

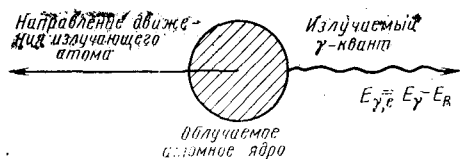
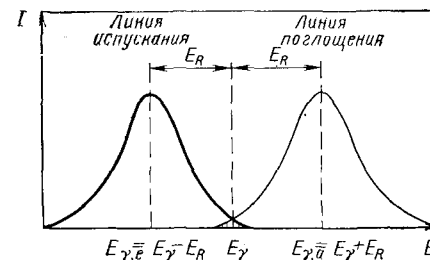


Рис. 3.109. Эмиссия γ -квантов, сопровождаемая отдачей.

Рис. 3.110. Сдвиг отдачи при испускании и поглощении γ -квантов.



ся в сторону nižей энергии $E_{\gamma e} = E_\gamma - E_R$. Соответственно, линия поглощения проявляется при более высокой энергии $E_{\gamma a} = E_\gamma + E_R$ (рис. 3.110). Перемещая источник излучения по отношению к поглощающему образцу, можно добиться (за счет доплеровского смещения) ожидаемого изменения относительного положения линий испускания и поглощения.

В кристаллической решетке энергия отдачи приводит к возбуждению колебаний решетки. При замораживании колебательных степеней свободы при низких температурах удается, как показал Мессбауэр, осуществить резонансное поглощение практически без отдачи.

На рис. 3.111 приведена принципиальная схема спектрометра ЯГР. Возбужденные ядра появляются в источнике при радиоактивном распаде какого-либо исходного нуклида (например $^{57}_{26}\text{Fe}$ из $^{57}_{27}\text{Co}$ путем K -захвата). Поглощающий образец можно изучать и в проходящем, и в отраженном излучении. В абсорбционной мессбауэровской спектроскопии в случае резонанса источника и поглотителя наблюдается резкий спад скорости отсчета на детекторе. Возможно также расположение излучателя, поглотителя и детектора по типу оптической флуоресцентной спектроскопии (см. например, рис. 3.108). Такой режим измерений называется *эмиссионной мессбауэровской спектроскопией*. γ -Излучение нередко связано с превращениями в электронной оболочке (рис. 3.112).

Пропускание T регистрируется в мессбауэровском спектре, как функция доплеровской скорости v :

$$T = \frac{Z_v}{Z_{v, \infty}} 100 = f(v) \quad (3.141)$$

где Z_v и $Z_{v, \infty}$ — скорость отсчета в резонансной и нерезонансной областях.

Число и положение резонансных линий в спектре определяется взаимодействиями атомных ядер с электрическими и магнитными полями, имеющимися в местоположении ядра. В зависимости от химического окружения ядра-поглотителя между линиями источника (стандартного вещества) и ядра наблюдается *изомерный сдвиг* δ (рис. 3.113); для осуществления резонанса надо сообщить источнику скорость v по отношению к поглотителю.

Величина изомерного сдвига зависит от разности эффективных радиусов ядер в основном и возбужденном состояниях и от плотности s -электронов атомов поглотителя. Она позволяет судить о заселенности орбиталей и таким образом служит для характери-

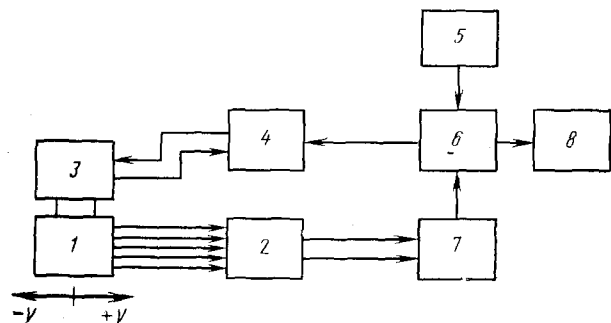


Рис. 3.111. Блок-схема спектрометра ЯГР:

1 — источник; 2 — поглотитель (образец); 3 — вибратор; 4 — стабилизатор; 5 — кварцевые часы; 6 — многоканальный накопитель импульсов; 7 — детектор; 8 — выдача данных.

стики поглощающих атомов, включая и их валентное состояние (степень окисления).

На сигналы ЯГР оказывает влияние также взаимодействие ядер с неоднородными электрическими полями в точке ядра, которое для ядер со спином $I > 1$ выражается в форме ядерного квадрупольного расщепления. Ядра с магнитным моментом $I > 0$ обнаруживают магнитное расщепление (спектроскопия ядерного и ядерного квадрупольного резонанса, см. 3.4.3.3.2 и 3.4.3.3.3).

Из этой тонкой структуры резонансных линий можно получить качественную информацию о симметрии молекулы, электроотрицательности лигандов в комплексных соединениях, о магнитных свойствах и степени упорядоченности образца. По уширению линий можно судить о неоднородностях и о динамических процессах (например, о диффузии).

Наблюдаемые разности энергий составляют $\approx 10^{-7}$ эВ при энергии γ -источника 10^3 — 10^4 эВ, т. е. аналитическая разрешаю-

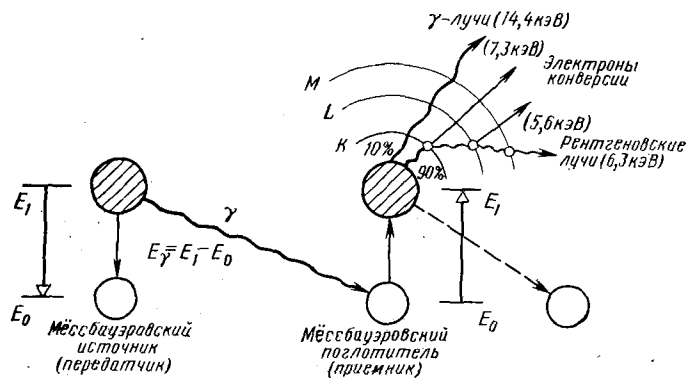


Рис. 3.112. Схема ядерно-резонансного поглощения γ -квантов с возможной конверсией реэмиттированного γ -излучения (на примере $^{56}_{26}\text{Fe}$) [338].

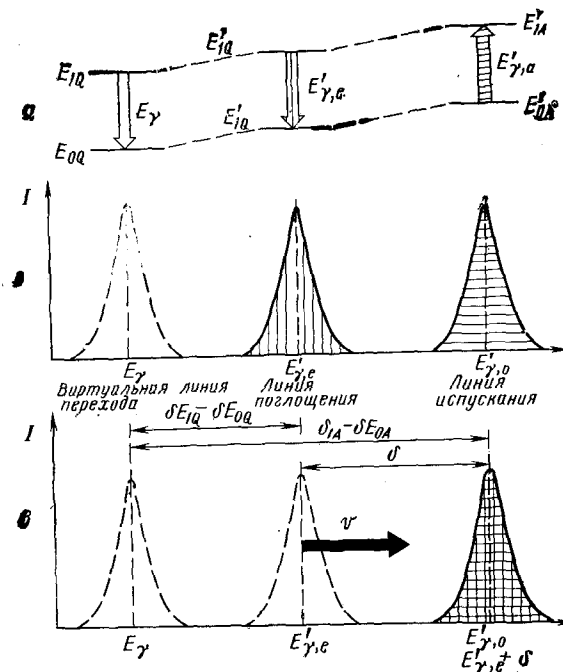


Рис. 3.113. Схематическое изображение изомерного сдвига при отсутствии отдачи [338]:

а — положение ядерного уровня в идеальном (невозмущенном) излучающем ядре, а также в реальном излучающем и поглощающем ядре; б — положение линий испускания и поглощения; в — резонанс вследствие сдвига линии испускания при скорости v .

щая способность мессбауэровской спектроскопии исключительно высока и достигает 10^{13} — 10^{14} .

Мессбауэровская спектроскопия электронов конверсии регистрирует возникающие при конверсии γ -квантов электроны или рентгеновские кванты (см. рис. 3.112) путем рассеяния энергии. Доля конвертированных переходов может при этом достигать величин, допускающих аналитическое применение. Измеряемой величиной является коэффициент конверсии

$$\alpha = \alpha' / (1 - \alpha')$$

где α' — отношение числа конвертированных переходов к общему числу переходов.

Для измерения обычно пользуются устройствами с обратным рассеянием.

Мессбауэровская спектроскопия электронов конверсии используется преимущественно для исследования поверхностей при толщине слоя 5—300 нм, а также для изучения *in situ* взаимодействий между поверхностью твердых тел и жидкой фазой; таким образом, этот метод имеет значение прежде всего для изучения корро-

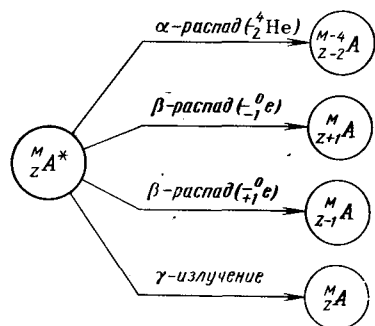


Рис. 3.114. Виды радиоактивного распада.

зии, образования пассивированного слоя, катализа и образования фаз. Литература для углубленного изучения: [337—342].

3.4.5.2. Анализ, основанный на ядерных превращениях

При действии на атомные ядра частиц или квантов достаточно высокой энергии могут образоваться ядра, обладающие значительным избытком энергии. Эти радиоактивные ядра метастабильны и распадаются, давая ядра ниже энергии и испуская частицы или кванты. Обзор возможных видов распада приведен на рис. 3.114.

Как правило, для получения аналитической информации используются не сами ядерные превращения, но лишь испускаемое активными ядрами излучение. При этом можно выделить три способа аналитического применения (рис. 3.115); 1) активные ядра образуются в образце (активационный анализ и автордиография); 2) радиоактивный реагент вводят в образец (радиоизотопный или радиохимический анализ); 3) используют взаимодействие образца с радиоактивным излучением (радиометрия).

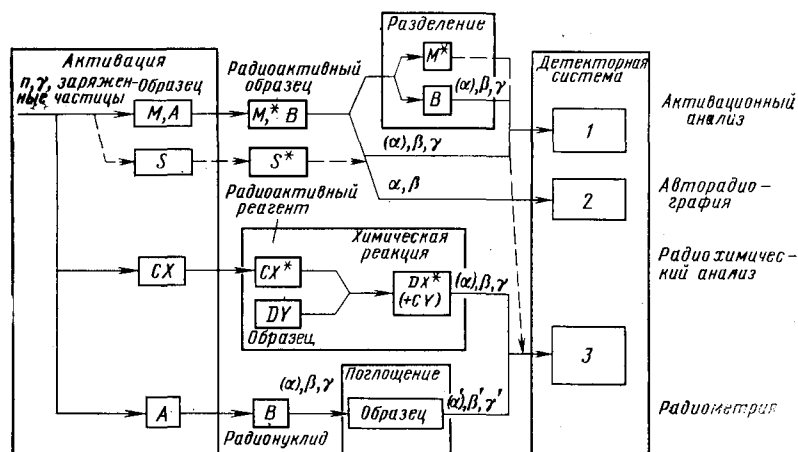


Рис. 3.115. Обзор принципов анализа, основанных на ядерных превращениях и на измерении радиоактивного излучения. Детекторная система: 1 — спектрометр; 2 — детектор ядерных треков; 3 — счетчик (дозиметр).

3.4.5.2.1. Активационный анализ

Активационный анализ основан на активации образцов и измерении активности образующихся продуктов. Излучение обычно проводят с помощью *гамма-спектроскопии*, так как энергия γ -квантов является характеристической для образующихся нуклидов, а интенсивность пропорциональна их количеству. Простейшее измерение активности с помощью счетчиков возможно лишь в том случае, когда активируется только определяемая составная часть образца.

Зная механизм и параметры распада, можно определить количество активных ядер по общему уравнению активации

$$A = N\sigma\Phi D [\exp(-\lambda\Delta t_M)] [1 - \exp(-\lambda\Delta t_A)] \quad (3.142)$$

где A — активность; N — число активных ядер в пробе; σ — эффективное сечение реакции; Φ — поток частиц; D — отношение глубины активации к глубине проникновения; $\lambda = 0.693/t_{1/2}$ — константа распада ($t_{1/2}$ — период полураспада); Δt_M — промежуток времени между концом облучения и измерением; Δt_A — продолжительность облучения.

При очень большей длительности активации ($\Delta t_A \approx 10t_{1/2}$), причем достигается насыщение и при активации нейтронами ($D \rightarrow 1$) уравнение (3.142) упрощается:

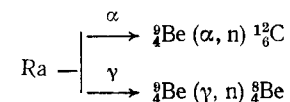
$$A_\infty = N\sigma\Phi \quad (3.143)$$

Отсюда предел обнаружения $N_{\min} = A_\infty/(\sigma\Phi)$. Аналитические определения, как правило, проводят с помощью стандартов (s), которые облучают вместе с образцом (A). Содержание определяемой составной части A рассчитывают по формуле

$$m_A = m_s \frac{A_A}{A_s} \quad (3.144)$$

где m — масса, A — активность.

Чаще всего используют *нейтронный активационный анализ*, так как нейтроны вызывают ядерные реакции у большинства элементов, а также обладают максимальной активационной чувствительностью ($D \approx 1$). Кроме того, нейтроны различной энергии сравнительно удобно получать в ядерных реакторах. Находят применение также транспортабельные нейтронные источники — радио-бериллиевые излучатели



а также нейтронные генераторы, однако они характеризуются значительно более слабым потоком нейтронов, чем реакторы ($\Phi = 10^5 - 10^6; 10^6 - 10^8$ и $10^{10} - 10^{15} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$).

При взаимодействии с медленными тепловыми электронами ($E_k < 0,025 \text{ эВ}$) и под тепловыми нейтронами ($E_k = 0,025 -$

$\div 10^6$ эВ) происходят ядерные реакции типа (n, γ) , а с быстрыми ($E_n > 1$ МэВ) — типа (n, p) , (n, α) и $(n, 2n)$.

Из-за одновременного протекания нескольких реакций радиоактивный нуклид может образоваться различными путями из разных исходных ядер; например, при определении фосфора в кремнии $[^{31}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}]$ имеет место также превращение $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si}^* \xrightarrow{\beta^-} ^{31}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}$, поэтому содержание определяемого элемента может оказаться завышенным.

При применении гамма-спектрометров (полупроводниковые детекторы, соединенные с многоканальными анализаторами, рентгеновские спектрометры с рассеянием энергии, см. 3.4.4.11) можно анализировать образцы без их разрушения. Напротив, применение счетчиков требует предварительного химического разделения; оно удобно для определения двух — трех элементов.

Активационный анализ с помощью заряженных частиц применяют лишь в тех случаях, когда эффективное сечение для нейтронов слишком мало или когда возможны значительные искажения. Это прежде всего касается определения легких элементов (Li, B, C, N, O, F) в некоторых матрицах из других элементов (Na, Mg, Al, P, S, Cl, K). Так как на тяжелых ядрах происходит рассеяние, эти процессы (активация и рассеяние заряженных частиц) дополняют друг друга, особенно при аналитическом исследовании поверхностей.

В качестве ускорителей ионов ($p, d, \alpha, ^3\text{He}$) служат преимущественно генераторы ван-де-Граафа и циклотроны. Возникающая активность имеет обычно очень сложную природу и требует поэтому химической подготовки активированного материала.

Фотонный активационный анализ основан на ядерном фотоэффекте. С помощью γ -квантов высокой энергии, получаемых в виде тормозного излучения электронов высокой энергии от бетатронных источников, можно индуцировать ядерные реакции типа (γ, n) , (γ, p) , иногда также (γ, α) , $(\gamma, p+n)$ или $(\gamma, 2n)$. Реакция (γ, n) в области 14—20 МэВ приобретает резонансный характер, так что, варьируя энергию γ -квантов, можно осуществить активацию избирательно.

При помощи этих трех методов активационного анализа можно определить все элементы. Что же касается пределов чувствительности, то в этом отношении активационный анализ превосходит все остальные (см. рис. 4.2).

Литература для углубленного изучения: [343—351].

3.4.5.2.2. Авторадиография

Под авторадиографией подразумевают получение изображений радиоактивных веществ на чувствительных к излучению слоях (детекторы ядерных треков).

От активационного анализа, с которым авторадиографию объединяет общий активационный процесс, она отличается в пер-

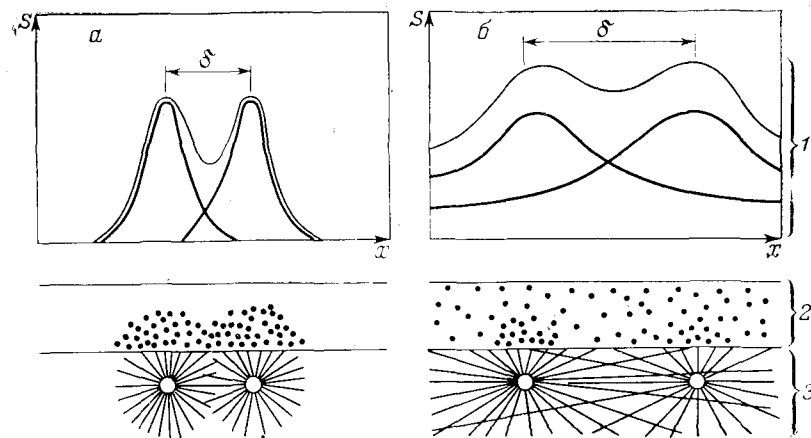


Рис. 3.116. Авторадиографическое действие двух β -излучающих нуклидов: малой энергии (а) и большой длины пробега (б) [352]: 1 — предел разрешения двух максимумов почернения; 2 — детектор ядерных треков (фотографический слой); 3 — поверхность пробы.

вую очередь тем, что здесь γ -излучение не пригодно; для взаимодействия с детектором пользуются преимущественно α - и β -частицами. Детекторами служат фотографические эмульсии или пленки из пластмассы, которые приводят в непосредственное соприкосновение с поверхностью исследуемого материала. Фотохимические продукты реакции или следы повреждений за счет излучения подвергают проявлению для макроскопической оценки. В зависимости от способа оценки различают три метода авторадиографии (табл. 3.20). Применение их определяется природой излучающего нуклида, энергия которого и, следовательно, дальность пробега решающим образом влияют на разрешающую способность (рис. 3.116).

Авторадиография представляет собой исключительно эффективный метод локально-распределительного анализа, несмотря на

Таблица 3.20. Характеристика авторадиографических методов [352]

Характеристика	Макроавторадиография*	Микроавторадиография (оптико-микроскопическая авторадиография)**	Авторадиография высокого разрешения (электронномикроскопическая)
Толщина детекторного слоя	> 10 мкм	1—5 мкм	$\leq 0,15$ мкм
Предел разрешения δ	10—30 мкм	1—5 мкм	0,1—0,5 мкм
Чувствительность	Высокая	Умеренная	Незначительная

* Измерение почернения. ** Подсчет зерен.

то что с его помощью обычно можно получать лишь качественную и полуколичественную информацию. Им часто пользуются для обнаружения неоднородностей в металлах и для установления распределения следов примесей в полупроводниковых материалах. Главными областями применения автордиографии остаются, однако, биохимия и медицина. Этот метод позволяет получать информацию о распределении важнейших элементов в растительных и животных тканях или органах. Для исследования биологических материалов часто не прибегают к активации, а вводят в образец соединения, меченные радиоактивными нуклеидами (см. *радиохимический анализ*).

Литература для углубленного изучения: [352—354].

3.4.5.2.3. Радиохимический анализ

Радиохимический (радиоизотопный) анализ основан на применении радиоактивных нуклидов как высокочувствительных изотопных индикаторов или сопровождающих веществ при химических реакциях, механических изменениях или биологических процессах. Его преимущества — возможность вводить радиоактивную метку почти в любое вещество и непревзойденно высокий предел обнаружения.

Большинство из известных способов может быть сведено к следующим двум методам.

1. В *индикаторном методе* радиоактивную метку вводят в исследуемый материал и затем идентифицируют продукты химического, механического или биологического превращения путем измерения их излучения. Известными примерами применения являются исследование процессов обмена веществ у растений и в человеческом организме, наблюдение за материальными потоками, потерями и износом в технологических процессах, изучение процессов диффузии и самодиффузии в твердых телах. Особое значение имеет *метод радиоактивных добавок* в гравиметрии (см. 3.1.2) и *радиометрическое титрование* (см. 3.1.3), когда количество вещества или точку эквивалентности определяют, измеряя радиоактивность (скорость счета z в импульсах в единицу времени).

2. *Метод изотопного разбавления* основывается на аналитической оценке изменения концентрации изотопа, причем количественным отделением определяемого вещества можно пренебречь. Меченое соединение прибавляют к неактивному соединению того же состава: по уменьшению удельной активности можно определить ничтожно малые количества веществ, не поддающиеся взвешиванию.

Специальный вариант метода изотопного разбавления представляет собой *определение возраста по радиоактивности*, основанное на измерении удельной активности природных радионуклидов, которые были в какой-то момент отделены от радиоактивного

равновесия «распад — образование». Для определения возраста растений и животных организмов пользуются радиоуглеродным (^{14}C ; $t_{1/2}=5570$ лет), для природных вод и растворов — тритиевым способом (^3H , $t_{1/2}=12,3$ года), для минералов — радиосвинцовым, гелиевым или калиевым (^{40}K , $t_{1/2}=10^9$ лет) способами.

Изотопный обмен при структурных исследованиях методами ИК-, ЯМР- или масс-спектро스코пии нередко позволяет получить дополнительную информацию. Иногда для этой цели достаточно ввести нерадиоактивные нуклиды, отличающиеся по массе от встречающихся в природе [361].

Литература для углубленного изучения: [355—363].

3.4.5.2.4. Радиометрия

Под радиометрией подразумевают измерение ослабления радиоактивного излучения при неупругом, в значительной степени неспецифичном взаимодействии с материалом образца. Для аналитических целей особое значение имеют β - и γ -излучение и нейтроны. В этих случаях, как и в случае рентгеновского излучения, поглощение подчиняется экспоненциальному закону:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (3.145)$$

где μ — линейный коэффициент поглощения; x — толщина слоя поглощающего вещества.

Находящиеся в основе поглощения и рассеяния процессы по существу те же, что и в случае рентгеновского излучения: возбуждение электронов (фотоэффект и рентгеновское испускание), эффект Комптона, а для γ -квантов с энергиями $E > 1,02$ МэВ — еще и образование пар электрон — позитрон. Взаимное наложение этих процессов выражается в неспецифических взаимодействиях, которые служат основой для радиометрических методов анализа, позволяющих определять макроскопические свойства веществ, главным образом, толщину слоя, плотность материалов или дефекты.

Радиометрические определения можно проводить, измеряя пропускание, отражение и обратное рассеяние (см. рис. 3.117).

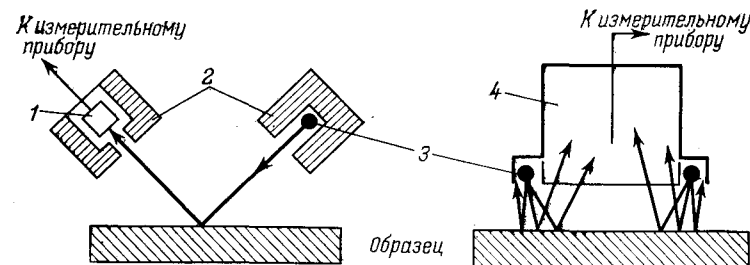


Рис. 3.117. Два типа устройств для обратного β - и γ -рассеяния: 1 — детектор; 2 — экраны; 3 — источник излучения; 4 — детектор.

Специфические для элементов результаты получают лишь в отдельных случаях; для этого требуется, как правило, дополнительная информация, например, о плотности материала или распределении масс. Так как ослабление β -излучения пропорционально отношению заряда ядра к массе атома Z/A , этим способом можно определять содержание водорода в углеводородах. Нейтронное и γ -излучение при известных условиях также пригодно для определения содержания водорода. Кроме того, в особо благоприятных случаях возможен анализ двухкомпонентных систем.

Главной областью применения радиометрии является исследование изделий без разрушения материала (*гамма-дефектоскопия, обратное бета-рассеяние*). Кроме того, она применяется и в других целях, помимо аналитических — в уровнемерах, для проверки защиты от радиоактивного излучения и т. д.

Литература для углубленного изучения: [316, 317, 364, 365].

ЛИТЕРАТУРА

1. Seidel W. — Untersuchungen in Molekularstrahlen. Chem. i. uns. Zeit 6 (1972) 112.
2. Fricke J. — Chemie im Strahl — Reaktive Streuung von Atomen und Molekülen. Physik i. uns. Zeit., 3 (1972) 110.
3. Seel F. — Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wäßrigen Systemen. Weinheim/Bergstr., 1955.
4. Hägg G. — Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie. Basel, 1955.
5. Fluck E., Becke-Goehring M. — Einführung in die Theorie der quantitativen Analyse. Dresden, 1972.
6. Brunck O., Lissner A., Seltmann H. — Quantitative Analyse. Dresden, Leipzig, 1962.
7. Biltz H., Biltz W., Fischer W. — Ausführung quantitativer Analysen. Stuttgart, 1955.
8. Erdey L. — Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse. Bd. I—III. Budapest, 1964.
9. Prodinger W. — Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Stuttgart, 1957.
10. Jander G., Jahr K. F., Knoll H. — Maßanalyse. Berlin, 1963.
11. Jander G., Blasius E., Brenneck E., u.a. — Neuere maßanalytische Methoden. Stuttgart, 1956.
12. Huber W. — Titrations in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Frankfurt/M., 1964.
13. Houben-Weyl — Methoden der organischen Chemie. Bd. III: Physikalische Methoden, Teil 2: Elektrische, optische, magnetische und akustische Methoden. Stuttgart, 1955.
14. Rast K. — Indikatoren und Reagenzpapiere, in [13] 101.
15. Headridge J. B. — Photometric Titrations. London, 1961.
16. Flaschka H., u.a. — Photometric Titrations. Talanta 8 (1961) 381, 521, 720, 885; 9 (1962) 76; 249; 11 (1964) 423, 1067, 1651; 12 (1965) 913; 15 (1968) 1467; Mikrochim. Acta 1964, 401.
17. Pearson K. H., Kirchner S. — Spectropolarometric Titrations. Analytic. Chim. Acta 48 (1969) 339.
18. Vajgand V., Todorovski T. — Anwendungsmöglichkeiten des Labor-Interferometers bei chemischen Titrationsanalysen. Jenaer Rdsch., 15 (1970) 37.

19. Kraft G., Fischer J. — Indikation von Titrationsen. Berlin, 1972.
20. Vetter K. J. — Elektrochemische Methoden zur Endpunktbestimmung, in [1.24] 601.
21. Megardle R., Jones G. L. jr., Rosenthal D. — Dielectrometric Titrations. Analytic. Chem., 41 (1969) 1214.
22. Abrahamczik E. — Potentiometrische und konduktometrische Titration, in [3.13] 135.
23. Henrion G. — Thermometrische Titrationsen. Wiss. Fortschr., 19 (1969) 172.
24. Tyrrell H. J. V., Beezer A. E. — Thermometric Titrimetry. London, 1968.
25. Barthel J., Schmahl N. G. — Thermometrische Redox-titrationsen; Thermometrische Fällungstitrationsen. Z. analyt. Chem. 207 (1965) 81; 233 (1968) 328.
26. Eatough D. J., u.a. — Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten durch kalorimetrische Titration. Thermochim. Acta 3 (1972) 203, 219, 233.
27. Wiese G., Schuchhardt G. — Kryoskopische Titration zur Bestimmung der bei chemischen Reaktionen auftretenden Teilchenzahländerungen. Z. analyt. Chem. 254 (1971) 97.
28. Jahr K. F., Wiese G., u.a. — Über die dilatometrisch indizierten Titrationsen. Z. analyt. Chem. 241 (1968) 110; 255 (1971) 261; 256 (1972) 113; 260 (1972) 111.
29. Simpson R. B., Irving H. M. N. H., Smith J. S. — Viscosimetric Titrations. Analytic. Chim. Acta 55 (1971) 169.
30. Kiba T. — Stalagmometric Titrations. Talanta 19 (1972) 399.
31. Braun T., Tölgyessy J. — Radiometric Titrations. Oxford, London 1967.
32. Blackie M. S., Gold V. — Magnetometric Titration, a New Method of Chemical Analysis. Nature 183 (1959) 1804.
33. Pessel H., Schmid G. — Analytische Anwendungen des Ultraschalls, in [1.24] 832.
34. Schwarzenbach G. — Die komplexometrische Titration. Stuttgart, 1955.
35. Pribil R. — Komplexe in der chemischen Analyse. Berlin, 1961.
36. Berka R., Vulterin J., Zyka J. — Maßanalytische Oxydations- und Reduktionsmethoden. Leipzig, 1964.
37. Behrends K. — Verteilungstiteration von Ionenpaaren mit Indikatoren. Z. analyt. Chem. 250 (1970) 241.
38. Galik A. — Spectrophotometric Extractive Titrations. Talanta 13 (1966) 109, 589, 1169; 14 (1967) 731; 15 (1968) 771; 16 (1969) 201; 17 (1970) 115.
39. Weisz H., u.a. — Maßanalyse und Katalyse. Z. analyt. Chem. 215 (1966) 17; 227 (1967) 1; 232 (1967) 321; 247 (1969) 248; 249 (1970) 302; 304; 252 (1970) 12; 262 (1972) 269.
40. Weisz H. — Vervielfachungsreaktionen in der Mikroanalyse. Mikrochim. Acta 1970, 1057.
41. Helbig W. — Elektrochemische Methoden in der Ultramikroanalyse. Z. analyt. Chem. 245 (1969) 359; 246 (1969) 169, 173, 225, 353.
42. Kaiser R. — Quantitative Bestimmung organischer funktioneller Gruppen. Frankfurt/M., 1966.
43. Wolf S. — Apparatve Möglichkeiten zur Automatisierung von Titrationsen in Labor und Betrieb. Chemiker — Ztg. 86 (1962) 715.
44. Rellstab W. — Die gravimetrische Titration. GIT — Fachz. Lab. 13 (1969) 1053.
45. Houben-Weyl — Methoden der organischen Chemie. Bd. II' Analytische Methoden. Stuttgart, 1953.
46. Kienitz H. — Gasvolumetrische und gasanalytische Methoden, in [3.45] 715.
47. Roth H., Bähr G., Hein F., Hornig A., Zinneke F. — Organische Elementaranalyse, in [3.45] 1.
48. Kumpan P. — Die Arbeitstechnik in der Elementaranalyse. Karl-Marx-Stadt, 1962.
49. Bognar J. — Auf katalytischer Wirkung begründete Analysenverfahren. Wiss. Z. Techn. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg 6 (1964) 190.
50. Bognar J. — Verfahren zur quantitativen Auswertung katalytischer Reaktionen: die Simultan-Komparationsmethode. Mikrochim. Acta 1963, 397.

51. Kortüm G. — Lehrbuch der Elektrochemie. Weinheim/Bergstr., 1957.
52. Forker W. — Elektrochemische Kinetik. Berlin, 1966.
53. Kraft G. — Die elektrochemischen Analysenverfahren. Chem. Lab. Betr. 24 (1973) 337, 395, 450, 491.
54. Jehring H. — Allgemeine Zusammenhänge zwischen Meßobjekt und Meßtechnik bei elektrochemischen Analysenverfahren. Mitt.-bl. Chem. Ges. DDR 20 (1973) 137.
55. Delahay P. — New Instrumental Methods in Electrochemistry. New York, London, 1966.
56. Kraft G. — Elektrische Methoden in der chemischen Analyse. Frankfurt/M., 1962.
57. Lingane J. J. — Electroanalytical Chemistry. New York, 1958.
58. Delahay P., Charlot G., Laitinen H. A. — Classification and Nomenclature of Electroanalytical Methods. Analytic. Chem. 32 (1960) 103 A.
59. Jander G., Pfundt O. — Die konduktometrische Maßanalyse. Berlin, 1958.
60. Maurer O. — Die Leitfähigkeitsmessung — ein betriebssicheres und hochempfindliches Analysenverfahren. CZ. Chem.-Techn. 2 (1973) 117.
61. Asmus E. — Leitfähigkeitsmessungen, in [3.13] 3.
62. Hengstenberg J., Sturm B., Winkler O. — Messen und Regeln in der chemischen Technik. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1964.
63. Sturm B. — Stoffanalyse durch Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit, in [3.62] 596.
64. Cruse K., Huber R. — Hochfrequenztitration. Weinheim/Bergstr., 1957; s.a. Angew. Chem. 66 (1954) 625.
65. Cruse K. — Hochfrequenztitration, in [1.24] 606.
66. Henrion G. — Oszillometrie. Wiss. Fortschr. 19 (1969) 52.
67. Pungor E. — Oscillometry and Conductometry. New York, 1965.
68. Oehme F. — Dielektrische Meßmethoden. Weinheim/Bergstr., 1961.
69. Oehme F. — Dielektrizitätskonstante, Messung und analytische Anwendung, in [1.24] 455, 473.
70. Czekalla J. — Dielektrizitätskonstante und Molekülstruktur, in [1.24] 463.
71. Fuchs O., Wüstlin F. — Methoden zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften, in [3.13] 351.
72. Schmiedel K. — Potentiometrie, in [2.10] 2, 338.
73. Hahn F. L. — pH und potentiometrische Titrierungen. Frankfurt/M., 1964.
74. Schwabe K. — pH-Meßtechnik. Dresden, Leipzig, 1963.
75. Lieneweg F. — pH-Messung, in [1.24] 578.
76. Kratz L. — Die Glaselektrode und ihre Anwendungen. Frankfurt/M., 1950.
77. Clerc J. T., Pretsch E. — Entwicklungstendenzen der Instrumentalanalyse. Chimia 26 (1972) 29.
78. Simon W., Wuhrmann H. R., Vašák M., Pioda L. A. D., Dohner R., Štefanac Z. — Ionenselektive Sensoren, Angew. Chem. 82 (1970) 433.
79. Cammann K. — Fortschritte auf dem Gebiet der ionensensitiven Elektroden. Naturwissenschaften 57 (1970) 298.
80. Heyrovský J., Kuta J. — Grundlagen der Polarographie. Berlin, 1965.
81. Крюкова Т. А., Сняжкова С. Я., Арефьева Т. В. — Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959.
82. Prosz J., Cielieszy V., Györfi K. — Polarographie. Budapest, 1967.
83. Nürnberg H. W., Wolff G. — Stand der polarographischen Methoden und ihrer Instrumentation. Chem.-Ing.-Techn. 37 (1965) 977; 38 (1966) 160.
84. Stackelberg M. v., Schmidt H. — Neue Wege der Polarographie. Angew. Chem. 71 (1959) 508.
85. Meites L. — Polarographic Techniques. New York, 1965.
86. Schulte R. W. — Grundlagen der Gleichspannungs — Polarographie. Chem. Lab. Betr. 12 (1962) 45, 98.
87. Nürnberg H. W. — Moderne Methoden der Gleichspannungspolarographie. Z. analyt. Chem. 186 (1962) 1.
88. Herrmann M. — Polarographie, in [1.24] 620.
89. Elbel A. W. — Taspolarographie. Z. analyt. Chem. 173 (1960) 70.
90. Wolf S. — Rapidpolarographie. Angew. Chem. 72 (1960) 449.
91. Herrmann M. — Erfahrungen mit dem Kathodenstrahlpolarographen. Z. analyt. Chem. 173 (1960) 21.
92. Neeb R. — Inverse Polarographie und Voltammetrie. Berlin, 1969; s.a. Angew. Chem. 74 (1962) 203.
93. Monien H. — Fortschritte der inversen Voltammetrie. I. Methodik und bestimmbare Elemente. Chem.-Ing.-Techn. 42 (1970) 857.
94. Breyer B., Bauer H. H. — Alternating Current Polarography and Tensammetry. New York, London, 1963.
95. Smith D. E. — AC Polarography and Related Techniques, in: A. J. Bard, Electroanalytical Chemistry, Vol. I. New York, 1967.
96. Schmidt H., Stackelberg M. v. — Neuartige polarographische Methoden. Weinheim/Bergstr., 1962.
97. Heyrovský J., Kalvoda R. — Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom. Berlin, 1960.
98. Kalvoda R. — Die Technik der oszillographischen Messungen. Dresden, Leipzig, 1965.
99. Ševčík A. — Oszillographische Polarographie mit periodischer Dreiecksspannung. Collect. Czech. Chem. Commun. 13 (1948) 349.
100. Barker G. C., Gardner A. W. — Pulse — Polarography. Z. analyt. Chem. 173 (1960) 79.
101. Geißler M., Kuhnhardt C. — Square-wave-Polarographie. Leipzig, 1970.
102. Цфасман С. Б. — Зав. лаб., 1960, т. 25, с. 888.
103. Sturm F. v. — Anwendbarkeitsgrenzen der polarographischen Methode in der anorganischen Analyse. Z. analyt. Chem. 173 (1960) 11.
104. Nürnberg H. W. — Polarographie in der organischen Chemie. Angew. Chem. 72 (1960) 433.
105. Brzina M., Zuman P. — Die Polarographie in der Medizin, Biologie und Pharmazie. Leipzig, 1956.
106. Stock J. T. — Amperometric Titrations. New York, 1965.
107. Konopik N. — Amperometrische Titrations. Österr. Chemiker-Ztg. 54 (1953) 289, 325.
108. Cruse K. — Elektrochemische Analysenverfahren. Angew. Chem. 65 (1953) 232.
109. Reilley C. N., Scribner W. G. — Chronopotentiometric Titrations. Analytic. Chem. 27 (1955) 1210.
110. Graue G. — Coulometrie. Chem. Lab. Betr. 13 (1962) 221.
111. Abresch K., Claassen I. — Die coulometrische Analyse. Weinheim/Bergstr., 1961.
112. Trobisch K. H. — Die coulometrische Titration. Chem. Techn. 6 (1957) 649.
113. Vetter K. J. — Coulometrie, in [1.24] 618.
114. Abresch K., Büchel E. — Die coulometrische Analyse. Angew. Chem. 74 (1962) 685.
115. Lohmann F. — Die coulometrische Analyse und ihre Anwendungen. Chem. Techn. 13 (1961) 668.
116. Connors K. A., Higuchi T. — Anordnungen zur Elektrolyse bei konstantem Potential. Analytic. Chem. 32 (1960) 93.
117. Schleicher A. — Elektroanalytische Schnellmethoden. Stuttgart, 1947.
118. Jehring H. — Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie. Berlin, 1974.
119. Wagner W. — Chemische Thermodynamik. Berlin, 1975.
120. Derge K., Schneider R. — Thermoanalyse — eine vielseitige analytische Methode. Chemiker-Ztg. 94 (1970) 718.
121. Levy P. F. — Thermal Analysis — An Overview. Internat. Lab. 1971, Jan/Febr., 61.
122. Henrion G. — Chemische Reaktionen — durch Thermoanalyse erforscht. Wiss. Fortschr. 16 (1966) 396.
123. Sajo J., Sipos B. — Thermometrische Schnellanalysen von Martin- und Hochofenschlacken sowie anderen Silikaten. Z. analyt. Chem. 222 (1966) 23.
124. Priestley P. T., Sebborn W. S., Selman R. F. W. — Automatic Thermometric Titration. Analyst 88 (1963) 797.

125. *Becker F.* — Calorimetrie, in [1.24] 664.
126. *Ackermann K.* — Analysenverfahren mit Messung der Wärmetönung bei einer chemischen Reaktion, in [3.62] 576.
127. *Garn P. D.* — Thermoanalytical Methods of Investigations. New York, 1965.
128. *Kienitz H.* — Bestimmung der Schmelz- und Gefrieretemperatur, der Siede- und Kondensationstemperatur, in [3.45] 783.
129. *Rheinboldt H.* — Thermische Analyse und Bestimmung organischer Molekelverbindungen, in [3.45] 827.
130. *Perizonius R.* — Die Differential-Thermo-Analyse. Chem. Lab. Betr. 12 (1961) 230.
131. *Schultze D.* — Differentialthermoanalyse. Berlin, 1971.
132. *Gielessen J.* — Druck- und Dampfdruckmessungen, in [1.24] 845.
133. *Cantow H.-J.* — Osmotischer Druck und andere kolligative Eigenschaften zur Bestimmung des Molekulargewichtes hochmolekularer Substanzen, in [1.24] 799.
134. *Breitenbacher J. W., Gabler H.* — Molekulargewichtsbestimmung niedermolekularer Substanzen, in [1.24] 790.
135. *Stahl E.* — Thermofraktographie. Z. analyt. Chem. 261 (1972) 11.
136. *Duval C.* — Inorganic Thermogravimetric Analysis. New York, Amsterdam, 1963.
137. *Ebbinghaus E.* — Gasanalyse durch Messung des Wärmeleitvermögens, in [3.62] 565.
138. *Finkelburg W.* — Einführung in die Atomphysik. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1964.
139. *Sommerfeld A.* — Atombau und Spektrallinien, 2 Bde. Braunschweig, 1960.
140. *Buchholz-Meisenheimer H.* — Spektroskopie, Einführung, in [1.24] 190.
141. *Clark G. L. (Ed.)* — Encyclopedia of Spectroscopy. N. Y., London, 1960.
142. *Moenke H., Moenke-Blankenburg L.* — Optische Bestimmungsverfahren und Geräte für Mineralogen und Chemiker. Goniometrie, Refraktometrie, Mikroskopie, Kolorimetrie, Photometrie, Spektrometrie und Polarimetrie. Leipzig, 1965.
143. *Kofler L. A.* — Mikroskopische Methoden, in: Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. I/1, Hrsg. F. Hecht und M. K. Zacherl. Wien, 1954.
144. *Grehn J., Medenbach K.* — Mikroskopische Untersuchungen im chemischen Laboratorium, in [1.24] 504.
145. *Endter F.* — Elektronenmikroskopie, in [1.24] 518.
146. *Picht J., Heydenreich J.* — Einführung in die Elektronenmikroskopie. Berlin, 1966.
147. *Seiler H.* — Obbildung von Oberflächen mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen. Mannheim, Zürich, 1968.
148. *Holm R.* — Abbildung und Analyse von Oberflächen mit Rasterelektronenmikroskop und Elektronenspektrometer. Angew. Chem. 83 (1971) 632.
149. *Heydenreich J., Johansen H.* — Raster-Elektronenmikroskopie. Wiss. Fortschr. 22 (1972) 215.
150. *Wetzig K.* — Emissions-Elektronenmikroskopie. Wiss. Fortschr. 22 (1972) 221.
151. *Liebl H.* — Ionen-Mikrosonden-Analysatoren, Meßtechn. 12 (1972) 358.
152. *Müller E. W.* — Atom-Probe Field-ion Microscopy. J. Vacuum. Sci. Technol. 8 (1971) 89.
153. *Spice J. E.* — Chemische Bindung und Struktur. Leipzig, 1971, S. 215.
154. *Hoppe W.* — Röntgenbeugung, in [1.24] 529.
155. *Neff H.* — Grundlagen und Anwendungen der Röntgen-Feinstruktur-Analyse. München, 1962.
156. *Allmann R.* — Die Kristallstrukturanalyse. Ein Mittel zur Aufklärung von Konstitutionsformeln. Chem. Lab. Betr. 16 (1965) 177.
157. *Hubrig H.* — Röntgenfeinstrukturuntersuchung. Wiss. Fortschr. 22 (1972) 158.
158. *Bunge H. J.* — Automatische Texturanalyse mit Hilfe der elektronischen Datenverarbeitung. Krist. Techn. 6 (1971) 429.
159. *Dornberger-Schiff K., Kutschabsky L., Seemann H.* — Röntgenkristallstrukturanalyse für die chemische und biologische Forschung. Wiss. Fortschr. 20 (1970) 506.
160. *Otto H.* — Strukturbestimmung mit Methoden der Röntgenfeinstrukturanalyse und der Elektronenbeugung, in [2.10] 2, 184.
161. *Messerschmidt A.* — Ein EDV-Programm zur Simulierung der Geometrie von Quasi-Laue-Diagrammen. Krist. Techn. 8 (1973) 1093.
162. *Lehmpfuhl G.* — Elektronenbeugung, in [1.24] 564.
163. *Kuchitsu K.* — Gas Electron Diffraction, in: Molecular Structure and Properties, Ed. G. Allen. MTP Internat. Rev. Sci., Physic. Chem. Ser. 1, Vol. 2. London, Baltimore, 1972.
164. *Weis J.* — Grenzflächenstrukturen mit langsamen Elektronen erforscht. Wiss. Fortschr. 19 (1969) 132, 168, 204.
165. *Dachs H.* — Neutronenbeugung, in [1.24] 574.
166. *Weitzel H.* — Kristallstrukturuntersuchungen mit Neutronenbeugung. Physik i. uns. Zeit 4 (1973) 14.
167. *Bacon G. E.* — Neutron Diffraction Studies of Molecular Structures, in: Molecular Structure and Properties, Ed. G. Allen. MTP Internat. Rev. Sci., Physic. Chem. Ser. 1, Vol. 2. London, Baltimore, 1972.
168. *Will G.* — Untersuchung der chemischen Bindung mit Röntgen- und Neutronenbeugung. Naturwissenschaften 58 (1971) 444.
169. *Kriwan V.* — Analytische Charakterisierung von Stoffen durch Streuung von geladenen Teilchen. Z. analyt. Chem. 262 (1972) 1.
170. *Götz G.* — Anwendung ionografischer Verfahren zur Untersuchung von Halbleitern. Kolloqu. Physik. chem. Meß- u. Analysentechn., Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt, 1973.
171. *Ermisch W.* — Ionenreflexionsspektrometrie als Analysenmethode zur Untersuchung von Festkörperoberflächen. Kolloqu. Physik. chem. Meß- u. Analysentechn., Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt, 1973.
172. *Krebs K. H.* — Physikalische Grundlagen elektronen- und ionenoptischer Untersuchungsverfahren in der Halbleitertechnik. Kolloqu. Physik. chem. Meß- u. Analysentechn., Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt, 1973.
173. *Tempelhoff K.* — Neutronenstreuung. Wiss. Fortschr. 22 (1972) 450.
174. *Menzel D.* — Inelastische Wechselwirkungen langsamer Elektronen mit adsorbierten Teilchen. Angew. Chem. 82 (1970) 263.
175. *Schülke W., Berg U., Brümmer O.* — Die Anwendung des Comptoneffektes bei der Bestimmung der Elektronenstruktur kristalliner Festkörper. Reinstoffprobleme IV (Reinstoffe Wiss. Techn., Symposiumsber. Dresden, 1970), Berlin, 1972, S. 83.
176. *Mohler* — Chemische Optik. Aarau, 1951.
177. *Höfert H.-J.* — Refraktometrie, in [1.24] 480.
178. *Richter P.* — Refraktometrie, in [2.10] 2, 244.
179. *Asmus E.* — Refraktometrie, in [3.13] 407.
180. *Snatzke G.* — Optical Rotatory Dispersion and Circular Dicroism in Organic Chemistry, London, 1967.
181. *Krüger H. G.* — Polarimetrie, in [1.24] 495.
182. *Asmus E.* — Polarimetrie, in [3.13] 425.
183. *Flügge J.* — Grundlagen der Polarimetrie. Berlin, 1970.
184. *Potapov V. M.* — Die Anwendung der Spektropolarimetrie. Wiss. Z. Techn. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg 11 (1969) 1.
185. *Hayfield P. C. S.* — Ellipsometrie. Werkstoffe Korros. 19 (1968) 950.
186. *Beckmann K. H.* — Methoden und Ergebnisse optischer Untersuchungen an Halbleitergrenzflächen. Angew. Chem. 80 (1968) 213.
187. *Staab H. A.* — Einführung in die theoretische organische Chemie. Weinheim/Bergstr., 1963.
188. *Bingel W. A.* — Theorie der Molekülspektren. Weinheim/Bergstr., 1967.
189. *Герцберг Г.* — Электронные спектры и строение многоатомных молекул. — Пер. с англ./Под ред. В. М. Татевского, М., Мир, 1969.
190. *Borsdorf R., Scholz M.* — Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Berlin, Oxford, Braunschweig, 1968.
191. *Geppert G.* — Experimentelle Methoden der Molekülspektroskopie. Berlin, 1964.

192. *Derkosch J.* — Absorptionsspektalanalyse im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Gebiet. Leipzig, 1967.
193. *Fitzy H. G.* — Mikrowellengasspektrometer für die chemische Analyse von Substanzgemischen. GIT Fachz. Lab. 9 (1968) 884, 1023.
194. *Zeil W.* — Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Mikrowellen-Spektroskopie. Naturwissenschaften 57 (1970) 274.
195. *Honerjäger R.* — Mikrowellen-Spektroskopie, in [3.13] 901.
196. *Maier W.* — Spektroskopie im Mikrowellenbereich, in [1.24] 326.
197. *Sheridan J.* — Microwave Spectroscopy, in: Analytical Chemistry, Ed. T. S. West. MTP Internat. Rev. Sci., Physic. Chem. Ser. 1, Vol. 12, Pt. 1. London, Baltimore, 1973.
198. *Knözinger E.* — Methoden der Schwingungsspektroskopie und ihr Einsatz in der analytischen Chemie. CZ Chem. — Techn. 1 (1972) 327.
199. *Knözinger E.* — Grundlagen der IR-Spektroskopie. Chem. Lab. Betr. 21 (1970) 385, 440.
200. *Brügel W.* — Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Darmstadt, 1969.
201. *Kössler I.* — Methoden der Infrarotspektroskopie in der chemischen Analyse. Leipzig, 1966.
202. *Беллами Л. Дж.* — Инфракрасные спектры сложных молекул. — Пер. с англ., М., Мир, 1978 г.
203. *Weitkamp H., Bart R.* — Infrarot — Strukturanalyse. Ein dualistisches Interpretationsschema. Stuttgart, 1972.
204. *Hediger H. J.* — Infrarotspektroskopie. Frankfurt/M., 1970.
205. *Geiseler G.* — Infrarotspektroskopie, in [2.10] 2, 67.
206. *Hoyer H.* — Infrarot-Spektroskopie, in [3.13] 795.
207. *Kienitz H.* — Ultrarot- und Raman-Spektroskopie, in [1.24] 236.
208. *Kunath D.* — Moderne physikalische Analysenmethoden, ihre Einsatzmöglichkeiten, Grenzen und Entwicklungstendenzen: Infrarotspektroskopie. Mitt.-bl. Chem. Ges. DDR 18 (1971) 17.
209. *Brügel W.* — Optische Betriebsmeßgeräte, UR-Gebiet, in [3.62] 497.
210. *Smith R. A.* — Entwicklung und Auswertung des Spektrums im sehr fernen IR-Bereich. Helv. physica Acta 41 (1968) 1172.
211. *Low M. J. D.* — Fourier Transform Spectroscopy. Naturwissenschaften 57 (1970) 280.
212. *Spangenberg H.-J., Kunath D.* — Schwingungsspektroskopie im fernen Infrarot, molekulare Potentiale und thermodynamische Funktionen. Z. Chem. 10 (1970) 87.
213. *Möller K. D., Rothschild W. G.* — Far-Infrared Spectroscopy. New York, 1971.
214. *Geick R.* — Einführung in die Fourierspektroskopie. Chem. Lab. Betr. 23 (1972) 193, 250, 300.
215. *Hurley W. J.* — Interferometric Spectroscopy in the Far Infrared, J. chem. Educ. 43 (1966) 236.
216. *Kunath D., Reklat A.* — Innere Reflexionsspektroskopie im infraroten Spektralbereich. Z. Chem. 11 (1971) 361.
217. *Ohls K., Koch K. H., Dönges D.* — Analytische Anwendungen der Methode der abgeschwächten Totalreflexion. Z. analyt. Chem. 261 (1972) 177.
218. *Schrader B.* — Chemische Anwendungen der Raman-Spektroskopie. Angew. Chem. 85 (1973) 925.
219. *Fruwert J.* — Ramanspektroskopie, in [2.10] 2, 143.
220. *Goubeau J.* — Raman-Spektroskopie, in [3.13] 765.
221. *Brandmüller J., Moser H.* — Einführung in die Ramanspektroskopie. Darmstadt, 1962.
222. *Schrader B., u.a.* — Raman-Spektroskopie und Molekülstruktur. Liebigs Ann. Chem. 735 (1970) 6, 15; Z. analyt. Chem. 254 (1971) 177, 257; 260 (1972) 248.
223. *Otting W.* — Der Ramaneffekt und seine analytische Anwendung. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1952.
224. *Gilson T. R., Hendra P. J.* — Laser Raman Spectroscopy. New York, 1970.
225. *Kortüm G.* — Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962.
226. *Zanker V.* — Spektroskopie im Sichtbaren und Ultraviolett, in [1.24] 198.
227. *Pestemer M., Brück D.* — Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren und Ultraviolett, in [3.13] 593.
228. *Stache F.* — Spektroskopie im sichtbaren und UV — Gebiet, in [2.10] 2, 1.
229. *Dähne S.* — Moderne physikalische Analysenmethoden, ihre Einsatzmöglichkeiten, Grenzen und Entwicklungstendenzen: UV/VIS-Spektroskopie. Mitt. — bl. Chem. Ges. DDR 18 (1971) 1.
230. *Dehler J., Kresze G.* — Physikalische Methoden in der Chemie: UV-Spektroskopie. Chem. i. uns. Zeit 2 (1968) 123; 3 (1969) 1.
231. *Döge H.-G.* — Photometrische Analysenverfahren, in [1.29] 144.
232. *Henning H.* — Kolorimetrie und Photometrie. Chem. Lab. Betr. 8 (1957) 397, 493.
233. *Lange B.* — Kolorimetrische Analyse. Weinheim/Bergstr., 1962.
234. *Sünnich K.-H.* — Photometrie. Wiss. Fortschr. 22 (1972) 504.
235. *Hoffmann K.* — Optische Betriebsmeßgeräte. Sichtbarer und ultravioletter Spektralbereich, in [3.62] 463.
236. *Kortüm G.* — Reflexionsspektroskopie. Berlin, Heidelberg. New York 1969; s.a. [1.24] 315.
237. *Oelkrug D.* — Diffuse Reflexionsspektroskopie. Chem. Lab. Betr. 20 (1969) 241.
238. *Herrmann R.* — Physikalische Grundlagen der Mikroskopphotometrie. Z. analyt. Chem. 242 (1970) 81.
239. *Beyermann K.* — Grundlagen und Arbeitstechnik der Mikrophotometrie, in: Fortschr. chem. Forschung 11, 3: Analytische Verfahren. Berlin, Heidelberg, 1969.
240. *Wild U. P.* — Kurzzeit-Photochemie. Chimia 27 (1973) 421.
241. *Dähne S.* — Diskussionsstreifen über Probleme der zeitaufgelösten Spektroskopie. Mitt. — bl. Chem. Ges. DDR 20 (1972) 13.
242. *Lübbbers D. W., Wodick R.* — Die Untersuchung von Multikomponentensystemen in biologischen Materialien mit einem Schnellscanningphotometer. Appl. Optics 8 (1969) 1055.
243. *Eigen M.* — Die «unmeßbar» schnellen Reaktionen (Nobel — Vortrag). Angew. Chem. 80 (1968) 892.
244. *Lippert E.* — Fluoreszenzspektroskopie, in [1.24] 305.
245. *Förster T.* — Fluoreszenz und Phosphoreszenz, in [3.13] 477.
246. *Eisenbrand J.* — Fluorimetrie. Stuttgart, 1966.
247. *Mahr C.* — Nephelometrie und nephelometrische Titration. Chem. Lab. Betr. 10 (1959) 355.
248. *Mahr C.* — Nephelometrie (und Heterometrie), in [1.24] 829.
249. *Scheffler K.* — Die Grundlagen der Kernresonanz und der Elektronenresonanz. Chemiker — Ztg. 87 (1963) 619.
250. *Hausser K. H.* — Magnetische Elektronen- und Kernresonanz, in [1.24] 379.
251. *McDowall C. A.* (Ed.). — Magnetic Resonance, MTP Internat. Rev. Sci., Physic. Chem. Ser. 1. vol. 4. London, Baltimore, 1972.
252. *Altschuler S. A., Kosyrew B. M.* — Paramagnetische Elektronenresonanz. Leipzig, 1963.
253. *Ulbricht K.* — Moderne physikalische Analysenmethoden, ihre Einsatzmöglichkeiten, Grenzen und Entwicklungslinien: Elektronenspinresonanz. Mitt. — bl. Chem. Res. DDR 18 (1971) 217.
254. *Gustav K.* — Elektronenspinresonanz — Prinzip und einige Anwendungen in der Chemie. Wiss. Z. Univ. Greifswald 16 (1967) 167.
255. *Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г.* — Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962.
256. *Gerson F.* — Hochauflösende ESR-Spektroskopie. Weinheim/Bergstr. 1967.
257. *Scheffler K., Stegmann H. B.* — Elektronenspinresonanz. Grundlagen und Anwendungen in der organischen Chemie. Berlin, Heidelberg, New York, 1970.

258. Suhr H. — Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendungen in der Chemie. Chem. Lab. Betr. 18 (1967) 441, 495.
259. Engelhardt G. — Moderne physikalische Analysenmethoden, ihre Einsatzmöglichkeiten, Grenzen und Entwicklungstendenzen: NMR-Spektroskopie (Magnetische Kernresonanzspektroskopie). Mitt. — bl. Chem. Ges. DDR 18 (1971) 169.
260. Grathwohl M. — Kernresonanzspektroskopie. Physik i. uns. Zeit 2 (1971) 168.
261. Nagel H. D. — Kernmagnetische Resonanz, in [2.10] 2, 199.
262. Strehlow H. — Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur. Darmstadt, 1962.
263. Clerc T., Pretsch E. — Kernresonanzspektroskopie. Frankfurt/M., 1970.
264. Lösche A. — Kerninduktion. Berlin, 1957.
265. Zschunke A. — Kernmagnetische Resonanzspektroskopie in der organischen Chemie. Berlin, Oxford, Braunschweig, 1971.
266. Fluck E. — Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1963.
267. Wüthrich K. — Magnetische Kernresonanzspektroskopie in der biologischen Forschung. Naturwissenschaften 60 (1973) 221.
268. Ammon R. v., Fischer R. D. — Verschiebungsreagentien in der NMR-Spektroskopie. Angew. Chem. 84 (1972) 737.
269. Bremser W. — Grundlagen und apparative Voraussetzungen der Kohlenstoff-13-Kernresonanz — Spektroskopie. Chemiker — Ztg. 97 (1973) 248.
270. Philipsborn W. v. — Methoden und Anwendungen der kernmagnetischen Doppelresonanz. Angew. Chem. 83 (1971) 470.
271. Grathwohl M. — Kernquadrupol — Resonanzspektroskopie. Physik i. uns. Zeit 3 (1972) 16.
272. Dahmen J. — Physikalische Methoden in der Chemie: Massenspektrometrie. Chem. i. uns. Zeit. 2 (1968) 80.
273. Dube G. — Massenspektrometrie — Prinzip, Anwendungen in der Chemie, Entwicklungstendenzen. Mitt. — bl. Chem. Ges. DDR 18 (1971) 105.
274. Kienitz H. — Massenspektroskopie. Weinheim/Bergstr. 1968; s.a. [1.24] 403.
275. Maccoll A. (Ed.) — Mass Spectrometry. MTP Internat. Rev. Sci., Physic. Chem. Ser. 1. Vol. 5. London, Baltimore, 1972.
276. Robertson A. J. B. — Mass Spectrometric Analysis, in: Analytical Chemistry, Ed. T. S. West. MTP Internat. Rev. Sci., Physic. Chem. Ser. 1. Vol. 13, Pt. 2 London, Baltimore, 1973.
277. Seibl J. — Massenspektrometrie. Frankfurt/M. 1970.
278. Liebl H. — Ionen — Mikrosonden — Analysatoren. Meßtechn. 12 (1972) 358.
279. Dietze J., Zahn T. — Eine Ionenquelle zur massenspektrographischen Laser — Mikroanalyse an Festkörpern mit dem Laser — Mikrospektroanalysator LMA 1. Exp. Techn. Physik 20 (1972) 389.
280. Mai H. — Festkörper — Massenspektrometrie, in [1.29] 33.
281. Mai H. — Zu aktuellen Problemen der massenspektroskopischen Festkörperanalyse. Reinstoffprobleme IV (Reinstoffe Wiss. Techn., Symposiumsber. Dresden, 1970), Berlin, 1972, S. 909.
282. Price D., Williams J. E. — Time-of-Flight Mass Spectrometry. Oxford, 1969.
283. Brückmann H. — Moderne Flugzeitspektrometer als Instrumente der Kernphysik. Naturwissenschaften 58 (1971) 87.
284. Houben-Weyl — Methoden der organischen Chemie, Bd. III. Physikalische Methoden, Teil 1; Mechanische, thermische, mikroskopische, massenspektrometrische und Isotopen — Methoden. Stuttgart 1955.
285. Jenckel L., Dornenburg E. — Massenspektrometrische Methoden, in [3.284] 693.
286. Müller E. — Massenspektroskopie, in [2.10] 2, 227.
287. Brunne C., Voshage H. — Massenspektrometrie. München, 1964.
288. Kienitz H. — Massenspektrometrie unter den Bedingungen der Kopplung mit der Gas-Chromatographie. Z. analyt. Chem. 252 (1970) 350.
289. Benz W. — Massenspektrometrie organischer Verbindungen. Leipzig, 1969.
290. Spiteller G. — Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen. Leipzig, 1966.
291. Spiteller G. — Strukturuntersuchung organischer Verbindungen mit der Massenspektroskopie. Chem. Lab. Betr. 20 (1969) 145.
292. Birkenfeld H., Haase G., Zahn H. — Massenspektrometrische Isotopenanalyse. Berlin, 1969.
293. Kienitz H., Ball W. — Massenspektrometrie, in [3.62] 718.
294. Liebhafsky H. A., Pfeiffer H. G. — X-Rays, Electrons, and Analytical Chemistry. New York, 1972.
295. Bock R. — Röntgenspektroskopie, in [1.24] 363.
296. Блохин М. А. — Методы рентгеноспектральных исследований. М., Физматгиз, 1959.
297. Баринский Р. Л., Нефедов В. И. — Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекуле. М., Наука, 1966.
298. Müller R. — Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz. München, Wien, 1967.
299. Ehrlich G. — Röntgenfluoreszenz-Spektroanalyse, in [1.29] 114.
300. Wilde W. — Röntgenfluoreszenzanalyse. Z. Chem. 7 (1967) 6.
301. Grothe K. H. — Röntgenfluoreszenz-Spektroanalyse. Chem. Lab. Betr. 16 (1965) 90, 147.
302. Sodan H., Ulrich H. — Spektroskopie von Röntgen- und Gammastrahlung mit Halbleiterdetektoren. Wiss. Fortschr. 23 (1973) 441, 516.
303. Lüscho H. M. — Die Röntgenspektroanalyse und ihre Bedeutung für die heutige Technologie. Chem.-Anlagen Verf. 1972, 49, 53.
304. Klerk M., Roeder E. — Der Elektronenstrahl — Mikroanalysator, ein analytisches Hilfsmittel für den Chemiker. Chem. — Ing. — Techn. 39 (1967) 567.
305. Castaing R. — Die Elektronenstrahl — Mikrosonde. Z. analyt. Chem. 192 (1962) 51.
306. Schmitt-Thomas G., Christian H. — Elektronenstrahl — Mikroanalyse, in: Metallkunde Bd. III, hrsg. v. H. Borchers. Berlin, New York, 1972, S. 137.
307. Hercules D. M. — Electron Spectroscopy. Analytic. Chem. 42 (1970) 1, 20 A.
308. Leonhardt G. — Anwendungsmöglichkeiten und Entwicklungstendenzen der Photoelektronenspektroskopie. Z. Chem. 13 (1973) 81.
309. Brügel W. — Die analytischen Möglichkeiten der Röntgen — Photoelektronen — Spektroskopie. Z. analyt. Chem. 263 (1973) 272.
310. Knöpfel N., Olbricht T., Schweig A. — Physikalische Methoden in der Chemie: UV-Photoelektronenspektroskopie. Chem. i. uns. Zeit 5 (1971) 65.
311. Nordling C. — ESCA: Elektronen — Spektroskopie für chemische Analyse. Angew. Chem. 84 (1972) 144.
312. Holm R. — ESCA — eine neue Methode zur Bestimmung von Elementen und ihren Bindungszuständen in der Oberfläche von Festkörpern. GIT-Fachz. Lab. 16 (1972) 12.
313. Chang C. C. — Auger Electron Spectroscopy. Surface Sci. 25 (1971) 53.
314. Bauer E. — Zum gegenwärtigen Stand der Augerelektronenspektroskopie (AES) und der Beugung langsamer Elektronen. Z. Metallkunde 63 (1972), 437.
315. Holm A. — Photo- und Augerelektronenspektroskopie (ESCA) und Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS): eine Gegenüberstellung zweier Oberflächenmethoden. Metalloberfl. Angew. Elektrochem. 27 (1973) 199.
316. Hanke E. — Prüfung metallischer Werkstoffe, Bd. II: Zerstörungsfreie Prüfverfahren. Leipzig, 1960.
317. Berthold R., Vaupel O., Wetterneck N. v. — Der heutige Stand der Werkstoffprüfung mit Röntgen- und Gammastrahlen. Stahl u. Eisen 72 (1952) 492.
318. Müller E. A. W. — Das diagnostische Bild in der zerstörungsfreien Materialprüfung. Werkst. Betr. 40 (1957) 31.
319. Schulte H., Kuhlmann F. — Grundlagen der Röntgen — Diagnostik und Röntgen — Therapie. Stuttgart 1952.
320. Eckhard S. — Atom- und Ionenspektren, in [1.24] 196, 334.
321. Schrön W., Rost L. — Atom-Spektroanalyse. Leipzig, 1969.
322. Pietzka G. — Flammenphotometrie, in [1.24] 350.

323. *Hermann R., Alkemade C. T. J.* — *Flammenphotometrie*. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1960.
324. *Moenke H.* — *Atomspektroskopische Spurenanalyse*. Leipzig, 1974.
325. *Zilberštejn Ch. I.* — *Stand und Entwicklung der spektralanalytischen Spurenbestimmung*. Reinstoffe Wiss. Techn. IV. Symposiumsber. Dresden, 1970. Berlin, 1972, S. 931.
326. *Laqua K.* — *Zum heutigen Stand der spektrochemischen Spurenanalyse*. Z. analyt. Chem. 221 (1966) 44.
327. *Felske A., Hagenah W.-D., Laqua K.* — *Optische Spektralanalyse mit Laser — Lichtquellen*. Naturwissenschaften 57 (1970) 428.
328. *Moenke-Blankenburg L., Moenke H.* — *Stand und Entwicklungstendenzen der Laser — Mikro — Spektralanalyse*. CZ Chem.-Tech. 2 (1973) 297.
329. *Moenke H., Moenke-Blankenburg L.* — *Einführung in die Laser — Mikro — Emissionsspekttralanalyse*. Leipzig, 1968.
330. *Hermann R.* — *Absorptions — Flammenphotometrie*. Chem. Lab. Betr. 14 (1963) 45.
331. *Svejda H.* — *Eine moderne Analysenmethode — Atomabsorptionsspektroskopie*. Österr. Keram. Rdsch. 8 (1971) 11.
332. *Welz B.* — *Grundlagen und Leistungsfähigkeit der Atom-Absorptions-Spektroskopie*. CZ Chem.-Techn. 1 (1972) 373.
333. *Welz B.* — *Atom-Absorptions-Spektroskopie*. Weinheim/Bergstr., 1972.
334. *Dagnall R. M., Sharp B. L.* — *Atomic Fluorescence Spectroscopy*. in: Analytical Chemistry, Ed. T. S. West. MTP Internat. Rev. Sci., Physic. Chem. Ser. 1, Vol. 12, Pt. 1. London, Baltimore, 1973.
335. *Barnett W. B., Kahn H. L.* — *Comparisation of Atomic Fluorescence with Atomic Absorption as an Analytical Technique*. Analytic. Chem. 44 (1972) 935.
336. *Frazer L. M., Winefordner J. D.* — *Laser-Excited Atomic Fluorescence Flame Spectrometry as an Analytical Method*. Analytic. Chem. 44 (1972) 1444.
337. *Mößbauer R. L.* — *Resonanzspektroskopie von Gammastrahlung*. Naturwissenschaften 58 (1971) 164.
338. *Gütlich P.* — *Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie*. Chem. i. uns. Zeit 4 (1970) 133; 5 (1971) 131.
339. *Goldanskii V. I.* — *Zur Gamma-Resonanzspektroskopie (Mößbauer-Spektroskopie) in der Chemie*. Angew. Chem. 79 (1967) 844.
340. *Hobert H., Arnold D.* — *Die Anwendung der Mößbauer-Spektrometrie in der Oberflächenchemie*. Z. Chem. 9 (1969) 410.
341. *Greenwood N. N.* — *Anwendung der Mößbauer-Spektroskopie auf Probleme der Festkörperchemie*. Angew. Chem. 83 (1971) 746.
342. *Spijckerman J. J.* — *Conversions Electron Mössbauer Spectroscopy*. Internat. Lab. 1972. Jan./Feb., 22.
343. *Lieser K.-H.* — *Einführung in die Kernchemie*. Weinheim/Bergstr., 1969.
344. *Hertz G.* — *Lehrbuch der Kernphysik*, Bd. I. Leipzig, 1966.
345. *Kment V., Kuhn A.* — *Technik des Messens radioaktiver Strahlung*. Leipzig, 1963.
346. *Lux F.* — *Physikalische Methoden in der Chemie: Aktivierungsanalyse*. Chem. i. uns. Zeit 5 (1971) 33.
347. *Döge H.-G.* — *Aktivierungsanalyse*, in [1.29] 192.
348. *Bock-Wertmann W., Schulze W.* — *Aktivierungsanalyse*. Frankfurt/M., 1961.
349. *Adams F., Hoste J.* — *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Aktivierungsanalyse*. Kerntechn. 10 (1968) 98.
350. *Schulze W.* — *Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel*. Stuttgart, 1962.
351. *Schindewolf U.* — *Analyse durch Neutronenaktivierung*, in [1.24] 966.
352. *Bleeken S.* — *Autoradiographie — Grundlagen und Anwendungen eines Abbildungsverfahrens*. Wiss. Fortschr. 20 (1970) 129.
353. *Fischer H. A., Werner G.* — *Autoradiographie*. Berlin, 1971.
354. *Baumbach H., Freyer K.* — *Grundlagen und Entwicklung autoradiographischer Verfahren*. Kolloqu. Physik. chem. Meß-u. Analysentechn., Karl-Marx-Stadt, 1973.
355. *Kosmowski A.* — *Anwendung von Radionukliden in Chemie und Technik*. CZ Chem.-Techn. 2 (1973) 375.
356. *Vogt H.-H.* — *Tracer-Chemie*. Chem. Lab. Betr. 17 (1966) 548.
357. *Muxeeva Л. М., Muxeev H. Б.* — *Радиоактивные изотопы в аналитической химии*. М., Госатомиздат, 1961.
358. *Hart H.* — *Radioaktive Isotope in der Betriebsmeßtechnik*. Berlin, 1962.
359. *Gotte H.* — *Bestimmung und Anwendung der radioaktiven Atomarten in der organischen Chemie*, in [3.284] 753.
360. *Schütte H.-R.* — *Radioaktive Isotope in der organischen Chemie und Biochemie*. Weinheim/Bergstr., 1966.
361. *Hoyer H.* — *Analytische Bestimmung und Anwendung nichtstrahlender Isotope*, in [3.284] 839.
362. *Lieser K.-H.* — *Anwendung radiochemischer Methoden in der Umweltforschung*. Z. analyt. Chem. 263 (1973) 304.
363. *Koch H.* — *Isotopentechnik und Umweltforschung*. Wiss. Fortschr. 23 (1973) 370.
364. *Jirkovsky R.* — *Anwendbarkeit der β -Reflexion in der analytischen und metallurgischen Chemie*. Freiburger Forschungsh. B 1968, 130.
365. *Thümmel H.-W.* — *Durchgang von Elektronen- und Betastrahlung durch Materieschichten*. Berlin, 1974.

КРУГ ЗАДАЧ И КРИТЕРИИ ПРИМЕНИМОСТИ АНАЛИТИКИ

4.1. ОСНОВНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Аналитические исследования в большинстве случаев служат для решения актуальных технических или научных задач. Последние могут относиться к технологии или касаться вопросов применения определенных веществ, проведения процессов или оценки качества продуктов или принадлежать к фундаментальным научным исследованиям. Можно привести множество примеров, когда результаты аналитических исследований непосредственно способствуют научному познанию (см. например, гл. 1 [1], гл. 4 [1]).

Главными направлениями аналитических исследований являются *проблемная* и *методическая аналитика*.

В рамках проблемной аналитики наибольшее значение имеет *аналитическая характеристика проб*. Поскольку свойства веществ в первую очередь определяются их составом и структурой, характеристика материалов с помощью аналитических параметров называется одной из необходимейших при определении качества и контроля процессов в промышленном и сельскохозяйственном производстве, а также для охраны окружающей среды.

При этом необходимо разработать соответствующий способ анализа при целенаправленном выборе принципа и метода анализа, аналитической техники и способа подготовки проб и определить пригодность его для решения данной аналитической проблемы при определенных свойствах пробы.

Частными проблемными областями аналитики являются, например, *микроаналитика*, *распределительная аналитика*, *аналитика граничных поверхностей*, *аналитика следов* и *аналитика процессов*. В этих областях свойства материала пробы учитываются лишь на сравнительно высоком уровне абстракции.

Другими областями, ориентированными на определенные классы проб, являются *биохимическая аналитика*, *судебно-медицинская аналитика*, *аналитика пищевых продуктов* и другие.

Предметом *методической аналитики* является развитие и улучшение принципов анализа, а также специальных методов и аналитической техники применительно к отдельным объектам. В связи с этим она занимается специальными методами оценки и градуирования, включая и машинные вычислительные методы. Исходя из этого, она исследует постановку проблем, решаемых опре-

Таблица 4.1. Принципиальные способы постановки аналитических задач при исследовании проб (основные аналитические проблемы)

Аналитические данные об анализируемой пробе в отношении:	Компонентная аналитика		Структурная аналитика	
	природы (качественная)	количества (количественная)	качественная	количественная
Общий анализ: Аналитика средней пробы	z	y	S	σ
Дифференциальный анализ: геометрически дифференциальный: локально-распределительная аналитика	$\left(\frac{dz}{dx}\right)_t$	$\left(\frac{dy}{dx}\right)_t$	$\left(\frac{dS}{dx}\right)_t$	$\left(\frac{d\sigma}{dx}\right)_t$
дифференциальный по времени: динамическая аналитика	$\left(\frac{dz}{dt}\right)_x$	$\left(\frac{dy}{dt}\right)_x$	$\left(\frac{dS}{dt}\right)_x$	$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_x$
геометрически и временно дифференциальный: комбинированная распределительная и динамическая аналитика	$\frac{d^2z}{dxdt}$	$\frac{d^2y}{dxdt}$	$\frac{d^2S}{dxdt}$	$\frac{d^2\sigma}{dxdt}$

деленными методами, причем устанавливаются также требования к свойствам пробы. В этих рамках предметом методической аналитики является исследование различных возможностей подготовки проб объектов и изучение возможных изменений свойств проб при подготовке. Подобные изменения могут быть иногда вызваны и самими принципами анализа. Методические исследования до настоящего времени составляют главную массу научных аналитических работ.

Из приведенного в табл. 4.1 обзора способов постановки аналитических задач вытекают *основные аналитические проблемы*, положенные в основу дальнейшего изложения.

4.2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕШЕНИЯ ОСНОВНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Для решения аналитических задач необходимо учитывать целый ряд требований, вытекающих из *свойств исследуемого объекта* и из *постановки общей сверханалитической проблемы*.

Что касается свойств пробы, речь идет об *объективных факторах*, преимущественно об агрегатном состоянии. Из рис. 4.1 видно, что пространственная и временная изменимость проб требует, с одной стороны, определенного аналитического решения, а с другой, — накладывает известные ограничения. Так, для общего

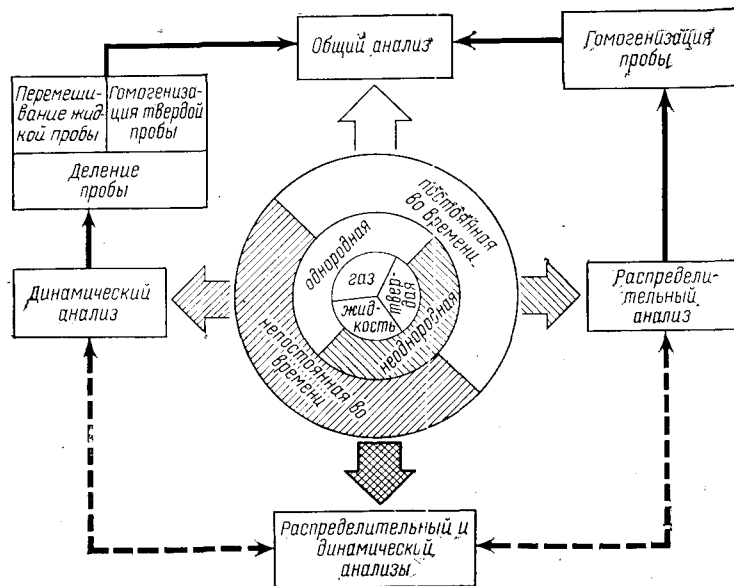


Рис. 4.1. Схема решения аналитических проблем в зависимости от физических свойств пробы

анализа необходимы однородные, неизменяющиеся во времени образцы; если это не соблюдается, то условием пространственной интеграции является *гомогенизация*, а для временной — *делимость* пробы. В противном случае приходится ограничиваться измерением различных участков пробы или соответственно усредненными по времени данными, получаемыми квазипространственной или квазивременной интеграцией, которые, как правило, не вполне соответствуют искомой информации.

Другими объективными факторами, определяющими пути решения аналитической проблемы, являются имеющиеся в распоряжении *количество пробы*, *состав пробы (содержание)*, *матричные элементы и структура*.

Из общей постановки задачи вытекает и необходимость некоторой определенной информации, которая может быть описана посредством *субъективных* факторов. Наряду с основными аналитическими проблемами (см. табл. 4.1), это:

1) число интересующих составных частей пробы (сводный или полный анализ, обнаружение и определение некоторых отдельных ключевых элементов);

2) содержание интересующих составных частей (анализ на главные и побочные составные части, анализ следов);

3) возможность разрушения или обработки пробы (деструктивный или недеструктивный анализ; методика подготовки пробы);

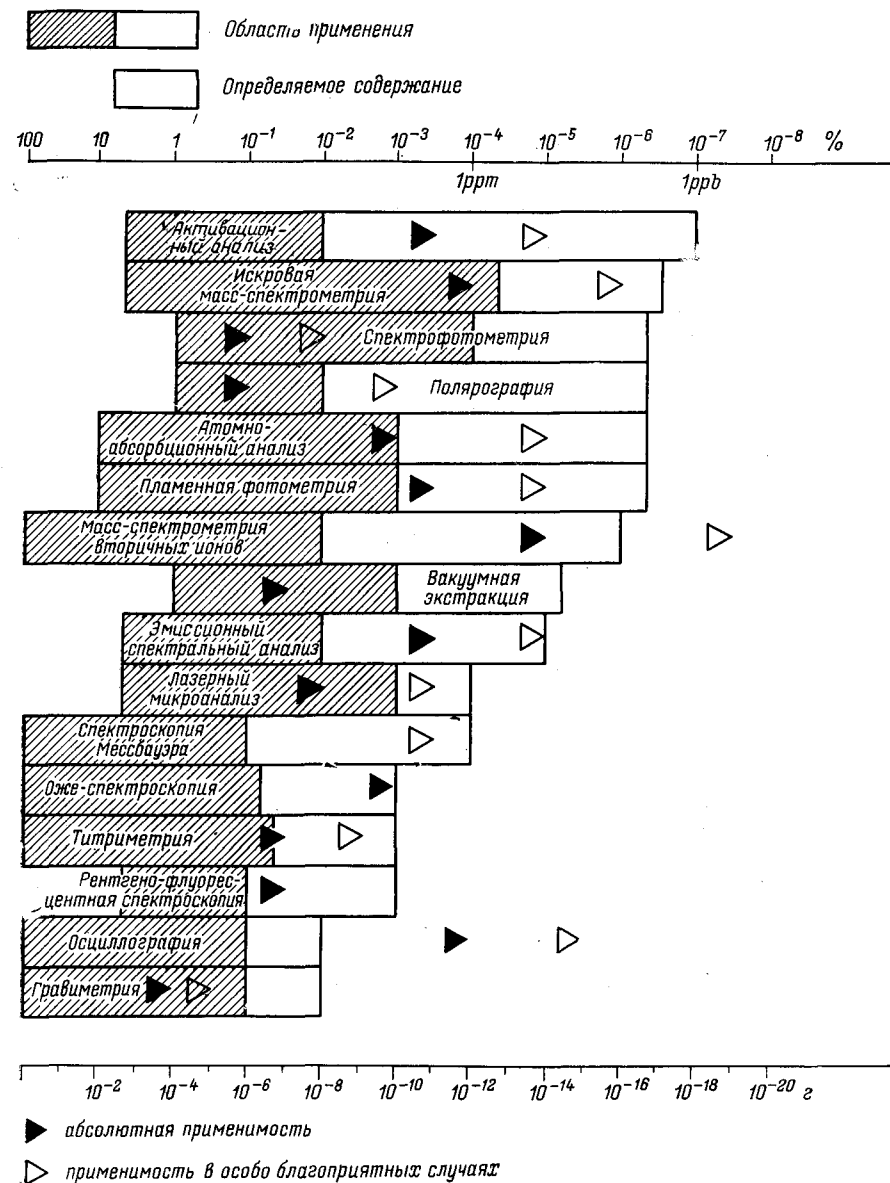


Рис. 4.2. Области применения важнейших методов анализа [2—5].

4) число проб и возможность повторения анализов (разовые и серийные определения, автоматизированный анализ);

5) необходимая точность (полуколичественные определения, точный анализ);

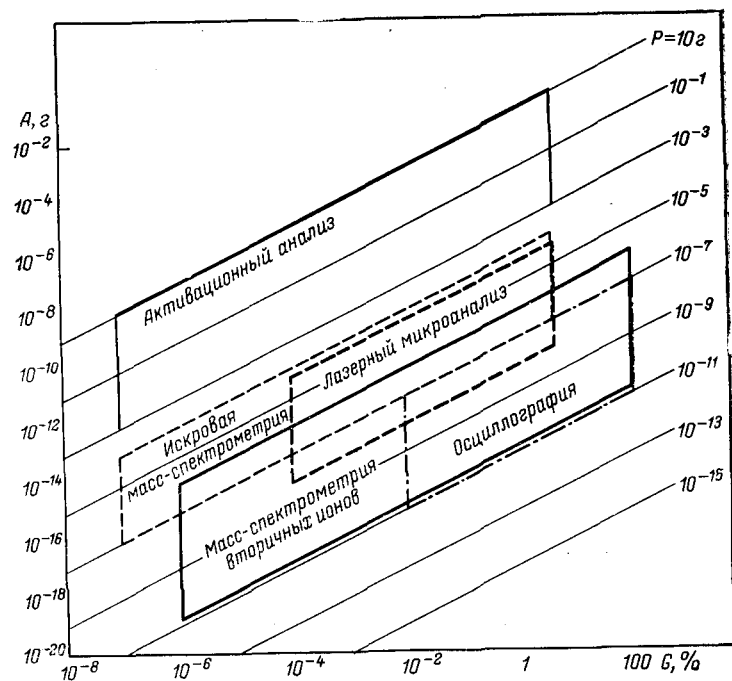


Рис. 4.3. Аналитические области применения некоторых методов анализа для исследования твердых тел (см. 1.3.1; рис. 1.12).

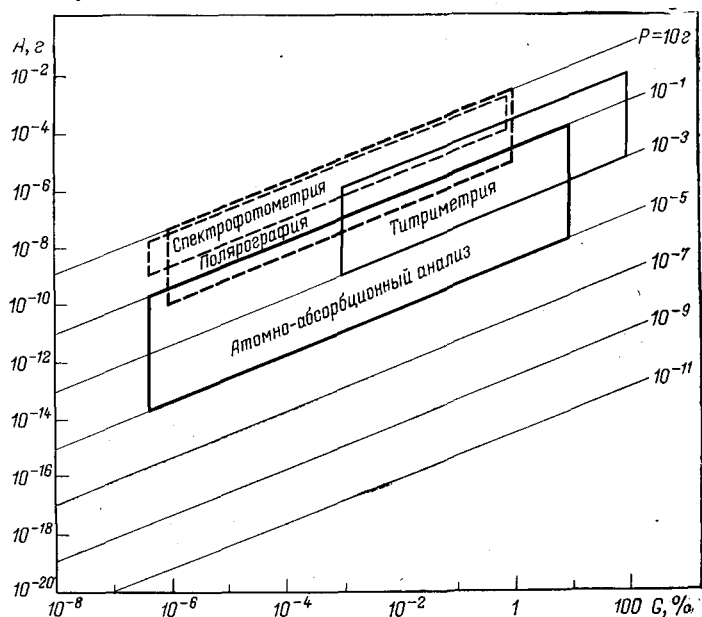


Рис. 4.4. Аналитические области применения некоторых методов анализа для исследования растворов.

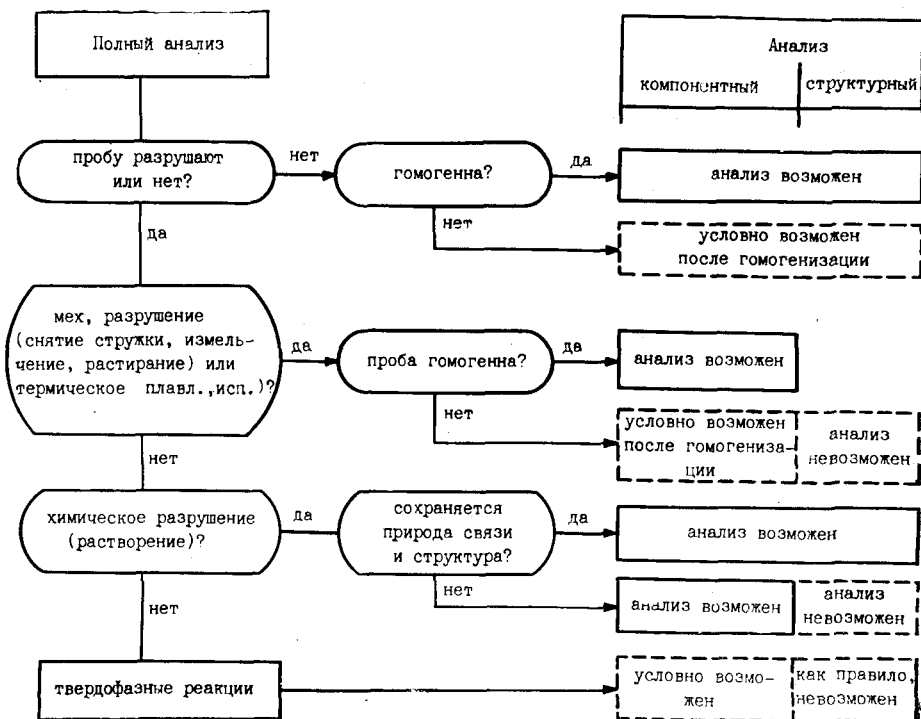


Рис. 4.5. Влияние способа разложения пробы на возможность проведения полного элементного и структурного анализов.

6) потребное время (экспресс-анализ, научное исследование, серийные анализы);

7) стоимость анализа, и в тесной связи с этим

8) устройство аналитической лаборатории и степень опытности аналитиков, разрабатывающих определенную проблему.

По этим критериям производится подбор принципов и методов анализа для решения какой-либо данной аналитической проблемы с учетом объективных факторов, касающихся пробы. При этом нередко решающую роль играет правильная подготовка пробы.

На рис. 4.2 показаны области применения некоторых важнейших методов анализа. Для некоторых избранных методов анализа твердых тел или растворов эти соотношения представлены на рис. 4.3 и 4.4 графически.

При разложении проб необходимо делать различие между разрушением пробы при подготовительных операциях и предусмотренной принципом анализа потерей материала на микроучастках пробы. Последняя часто оказывается условием распределительного анализа. Динамический анализ при деструктивных методах может быть проведен только периодически путем деления пробы.

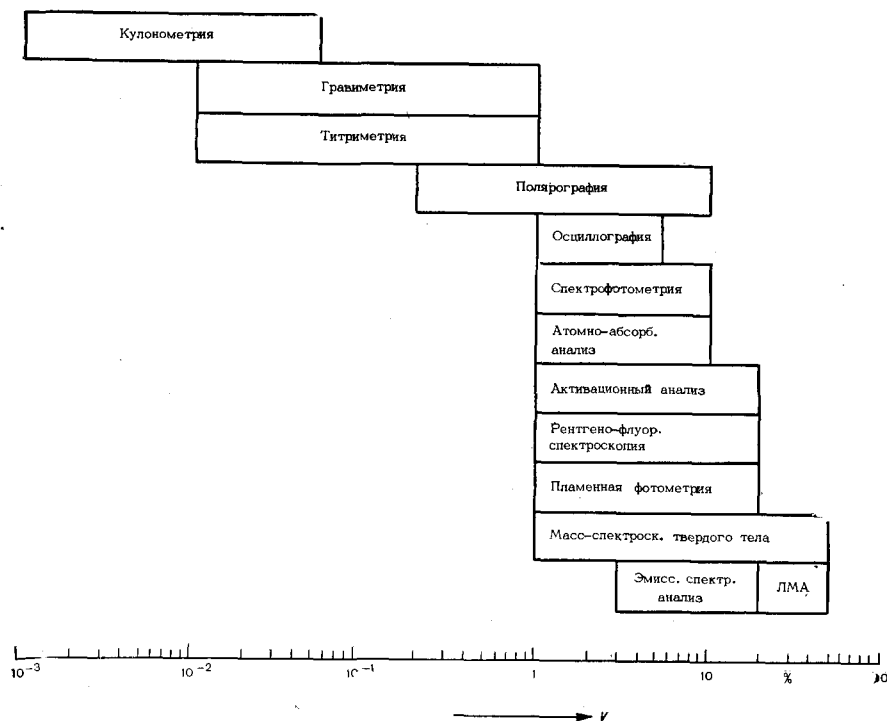


Рис. 4.6. Точность методов анализа, выраженная с помощью коэффициентов вариации.

Существенное влияние на возможность решения аналитических задач при полном анализе оказывает разрушаемость проб (рис. 4.5). При структурном анализе нередко возможность получения данных при разрушении пробы ограничена, однако в некоторых случаях она обеспечивается только при разрушении (ключевые фрагменты в масс-спектропии).

При прямом исследовании твердых веществ, помимо требования гомогенности, важна техника подготовки проб. Это касается в первую очередь *формы* пробы, *состояния ее поверхности* (шероховатость, полируемость, пористость, наличие загрязнений) и *состояния упорядоченности* элементарных единиц (монокристалличность, поликристалличность, аморфно-стеклообразное или пластичное состояние), что имеет значение главным образом при структурном анализе.

Требуемая точность должна находиться в разумном соотношении с общей постановкой задачи. Нередко, особенно при анализе следов, вполне достаточны полуколичественные данные, а часто выставляют необоснованные требования возможно большей точ-

ности. На рис. 4.6 указаны пределы точности результатов отдельных методов анализа.

Продолжительность и стоимость анализа определяют эффективность и рентабельность способа анализа. На рис. 4.7 приведены сравнение продолжительности анализа и затрат при некоторых принципах анализа.

4.3. КОМПОНЕНТНАЯ АНАЛИТИКА

Под компонентным (элементным) анализом подразумевается аналитическое определение состава аналитической пробы — природы и количеств компонентов, не учитывающее ни вида связи, ни структуры. Оно может выполняться интегрально в форме полного анализа или дифференциально как локально-распределительный анализ или динамический анализ (см. табл. 4.1).

Следующие положения о качественном и количественном компонентном анализе касаются в первую очередь полного анализа, однако имеют известное значение и для локально-распределительного и динамического анализов.

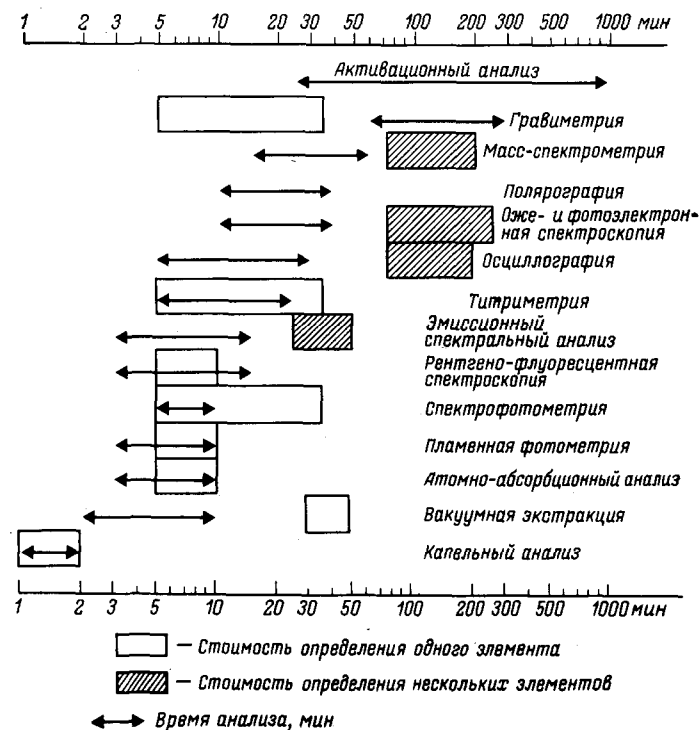


Рис. 4.7. Время и стоимость анализов, проведенных на основе некоторых важнейших принципов по [2, 4—6].

4.3.1. КАЧЕСТВЕННАЯ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННАЯ КОМПОНЕНТНАЯ АНАЛИТИКА

Качественное обнаружение отличается от количественного определения не принципиально, но лишь степенью точности (см. 1.1.1). Качественный анализ отличается от количественного главным образом меньшим объемом информации, теоретически достижимым пределом обнаружения и рабочими методиками.

Так как при качественном обнаружении на основании аналитического сигнала необходим только выбор «да — нет», количество информации M минимально. Цель качественного анализа заключается в том, чтобы найти, какая из всех возможных комбинаций n определяемых элементов есть в пробе. Число этих комбинаций достигает [гл. 1, 39]:

$$N = \sum_{k=0}^n C_k^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} = 2^n \quad (4.1)$$

Тогда согласно уравнению (1.48) для $\text{ld } m = 1$ объем информации

$$M = \text{ld } N = n \quad (4.2)$$

Таким образом, для надежного обнаружения девяноста встречающихся в природе химических элементов необходимое количество информации составляет 90 бит, а для идентификации органических соединений необходимо, чтобы $M = 10^6 \div 10^8$ бит. Получить такое высокое количество информации с помощью химических реакций невозможно. Это обстоятельство, наряду с уже упомянутыми недостатками молекулярных реакций (см. 3.1.1), является главной причиной сравнительно малого значения химической идентификации в области органических соединений.

Количественные определения в каждом случае требуют установления термодинамического равновесия химической реакции или физического процесса, лежащих в основе определения. По Алимарину [7], для этого необходимо по крайней мере 10^6 частиц, что соответствует приблизительно 10^{-18} моль или 10^{-16} г.

В то же время теоретическая нижняя граница качественного обнаружения при статистической достоверности 90% составляет 10^2 частиц, что соответствует 10^{-22} моль или приблизительно 10^{-20} г [8, 9]. Подобные пределы недостижимы при идентификации с помощью химических реакций, однако в настоящее время они уже почти достигнуты с применением физических принципов (см. рис. 4.2).

Как и способы количественного анализа, реакции обнаружения характеризуются пределом обнаружения c_E (см. 1.3.4.3.3) или его отрицательным десятичным логарифмом:

$$pD = -\lg c_E \quad (4.3)$$

Помимо значений определяемых концентраций, от реакций обнаружения требуются еще *специфичность* или соответственно *се-*

лექтивность (см. 1.3.4.2), т. е. однозначность определения, а также необходима быстрота выполнения.

В табл. 4.2 приведены некоторые способы, предназначенные почти исключительно для обнаружения и основывающиеся на сочетании химического анализа с другими аналитическими принципами (термический анализ, колориметрия, спектроскопия пламени, микроскопия и др.). Многие из них служат в качестве *предварительных испытаний* перед систематическим разделением или количественным определением. *Капельный анализ* [10], благодаря дешевизне и скорости выполнения, обладает особым значением для качественного обнаружения.

Рис. 4.8 и 4.9 представляют собой попытку дать схематическое изображение хода качественного анализа. Разумеется, применение подобных схем столь же проблематично, как и схем классического хода анализа катионов и анионов [гл. 2, 1—3], поэтому этой схеме не следует придерживаться слишком строго, тем более, что наличие дополнительной информации и какие-либо особые свойства пробы часто позволяют ее существенно упростить.

Схемы хода решений представлены в форме блок-схем. Они состоят из:

1) прямоугольных операционных блоков, заключающих проблемы, задачи, действия и т. д.; выделены находящиеся на левой и правой сторонах схемы блоки определенных принципов или методов анализа, обычно являющиеся конечными этапами анализа;

2) овальных альтернативных блоков «ИЛИ»; они являются узловыми точками, после которых, в зависимости от того, выпадает положительное (да) или отрицательное (нет) решение, продолжают движение по схеме в направлении, обозначенном «да» или «нет»;

3) шестиугольных операционных блоков, означающих промежуточные операции (обычно определенные этапы подготовки пробы);

4) пятиугольных блоков выводов, на которых схема заканчивается, или после которых, пренебрегая какими-либо данными, условно продолжают движение далее (пунктирные линии);

5) круговых начальных символов в головной части схемы или во внутренней, означающих разрыв с продолжением в другом месте;

6) соединительных линий для связывания операционных, альтернативных и других блоков, причем в главном направлении (сверху вниз) стрелки не проставлены, перечеркнутые линии свидетельствуют об *отсутствии* связи; совместное проведение показано дополнительными стрелками.

Концевыми пунктами блок-схемы всегда оказываются принципы анализа или блоки выводов.

При помощи многих качественных способов обнаружения без особых затруднений путем, например, сравнения, могут быть получены и полуколичественные результаты. Под ними подразуме-

Таблица 4.2. Химические методы обнаружения

Способ обнаружения	Форма проведения	Реактивы	Источник информации
Анализ сухим путем			
Нагревание	в пробирке	—	Дистиллят, сублимат, выделение газа, окрашенный продукт реакции, термохромизм
	в пламени	при необходимости HCl (Zn)	характерное окрашивание пламени (см. 3.4.4.2.1)
Окислительное или восстановительное пламя	в открытой пробирке	—	характерные продукты реакции в виде сублимата или газа
	на угле (исследование с помощью <i>напальной лампы</i>)	при необходимости KI, S	характерный налет оксида (иодида, сульфида), металлический королек
Сплавление с реактивами	в пробирке	$K_2S_2O_7$ (KHSO ₄)	летучие продукты реакции
	в платиновой петле или на магниевой палочке	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_4HPO_4 \cdot 4H_2O$	окрашенные перлы
	на магниевой палочке	$Na_2CO_3 + KNO_3$	характерно окрашенные продукты окисления
Твердофазные реакции	в ступке	твердые реактивы	характерно окрашенные продукты ионных реакций
Анализ мокрым путем			
Систематический ход разделения	в микро- или полумикропосуде	реактивы для группового разделения (HCl, H ₂ S и т. д.), и специальные реактивы	появление и внешний вид групповых осадков
Специфические способы обнаружения	в пробирке в капле раствора на пластинке, фильтровальной бумаге, реактивной бумаге (капельный анализ)	специальные реактивы	окрашивание, выделение газов, осадков характерных цвета или формы кристаллов

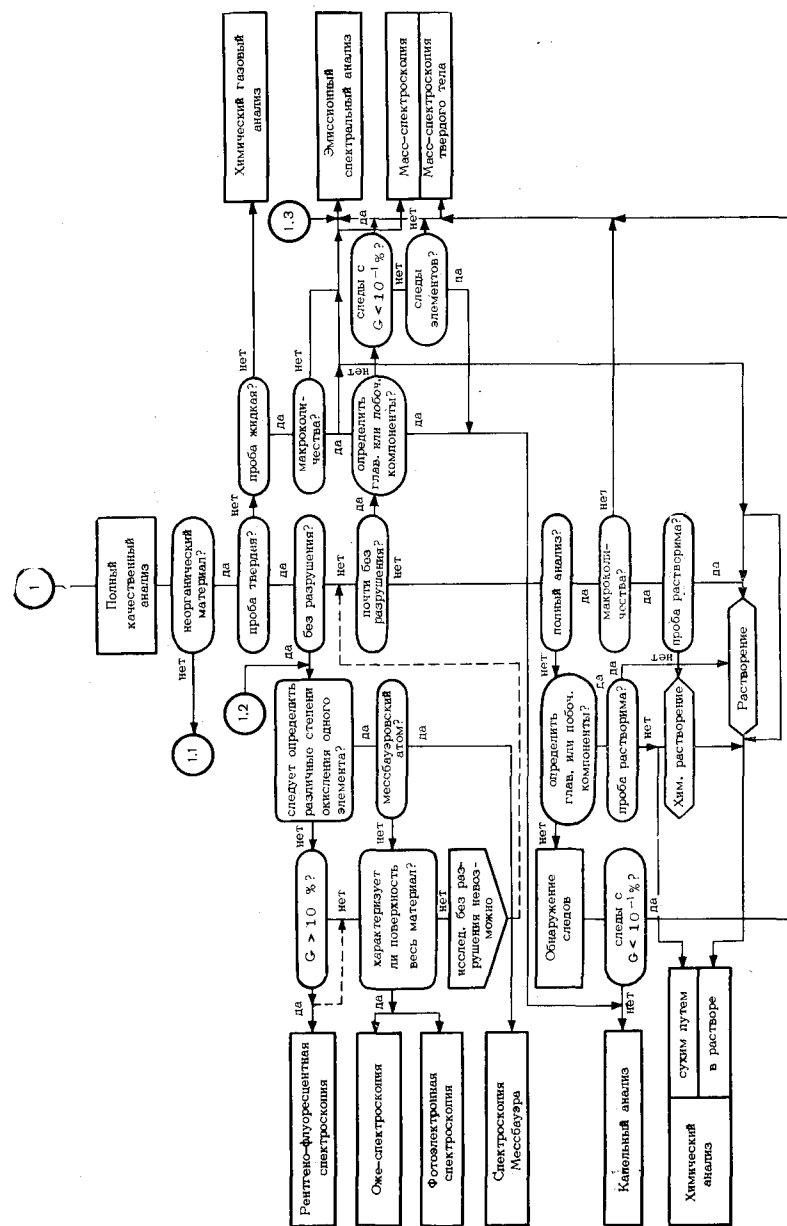
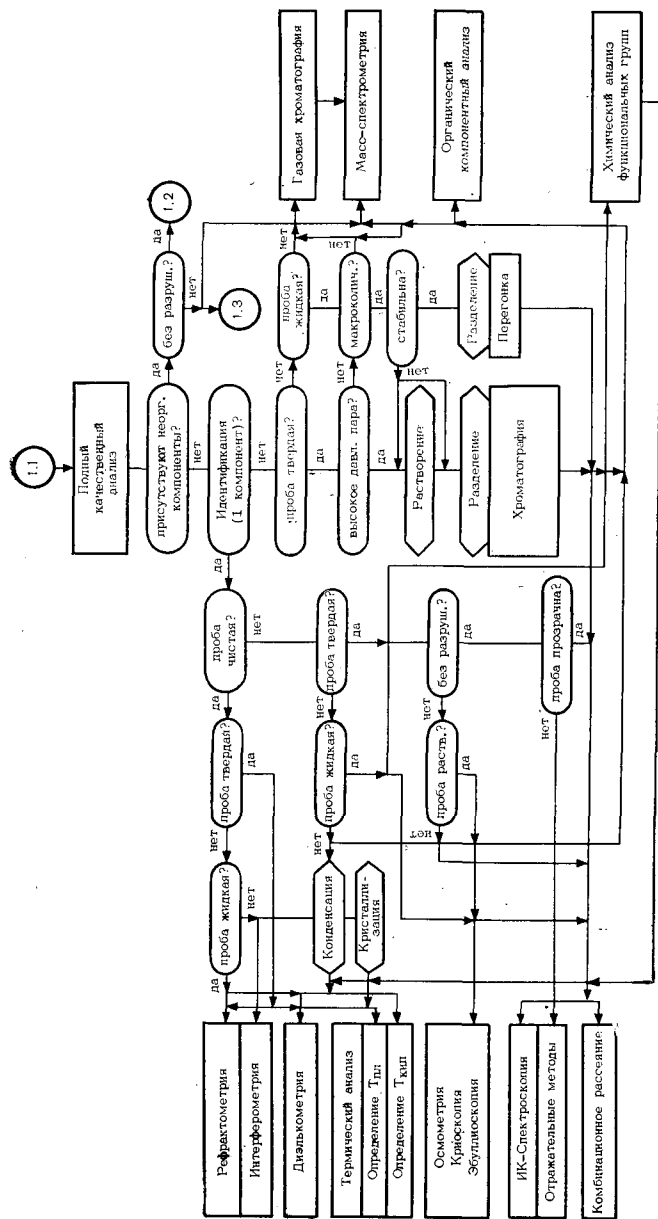


Рис. 4.8. Ход полного качественного анализа неорганического материала (1—1.3 см. рис. 4.9): 1 — полный качественный анализ; 2 — неорганический материал.



вают такие результаты, средняя относительная погрешность которых $s_r > 0,20$. В самом неблагоприятном случае возможно отнесение к одной из следующих областей: главная составная часть (m_H); побочная составная часть (m_N), следы (m_S) и ниже предела обнаружения (отсутствие; m_0). При этом количество информации при полуколичественном анализе по крайней мере в два раза более, чем при качественном ($\lg m \geq 2$ при $m \geq 4$).

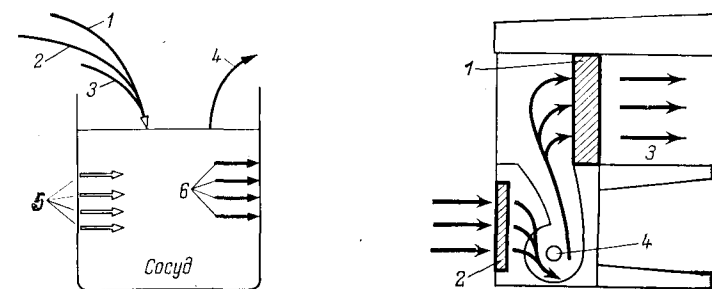


Рис. 4.10. Возможные источники искажения результатов анализа следов при исследовании растворов:

1 — внесение примесей с реактивами; 2 — с воздухом; 3 — с дистиллированной или обессоленной водой; 4 — потери вследствие улетучивания; 5 — десорбции со стенок сосуда и др.; 6 — адсорбции на стенках сосуда, фильтрах и т. д.

Рис. 4.11. Рабочее место, аэрируемое ламинарным потоком воздуха (clean box):
1 — высокопроизводительный аэрозольный фильтр; 2 — предварительный фильтр; 3 — чистое
рабочее место; 4 — вентилятор.

ся техникой. Для обоих видов анализа все области с соответствующими обозначениями представлены в табл. 1.3. В табл. 4.3 приведены способы анализа и требуемые рабочие объемы растворенных проб.

Анализ следов в настоящее время является одной из важнейших частных областей аналитики, так как в нем издавна были

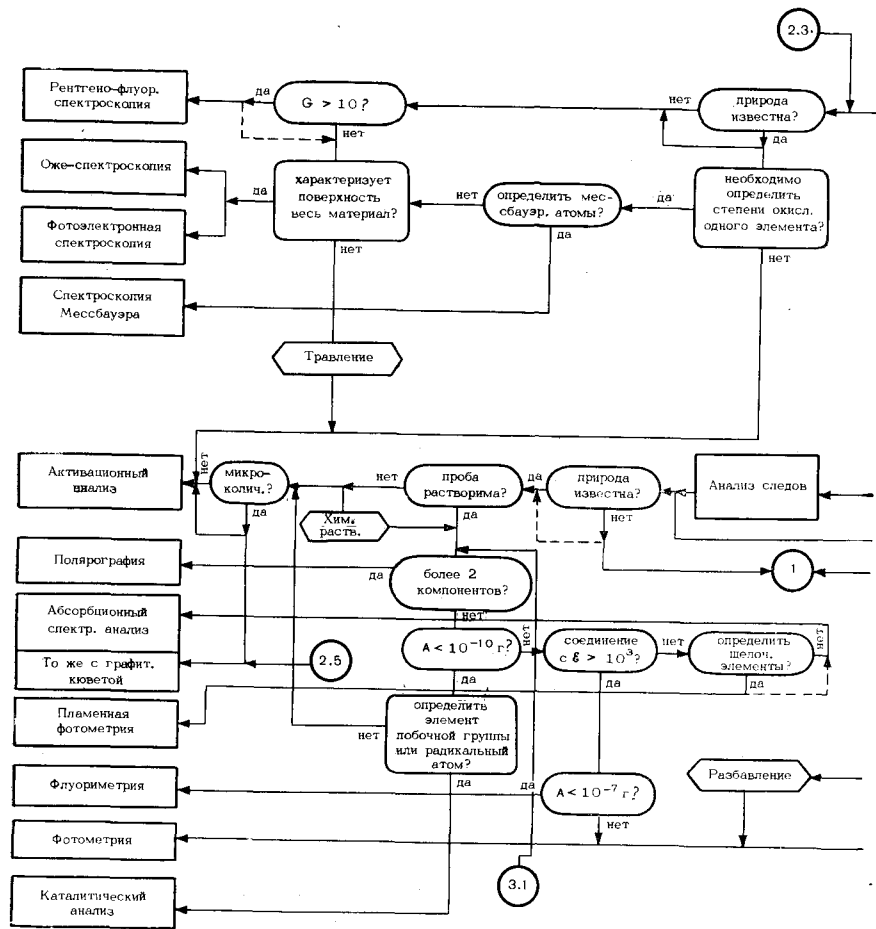
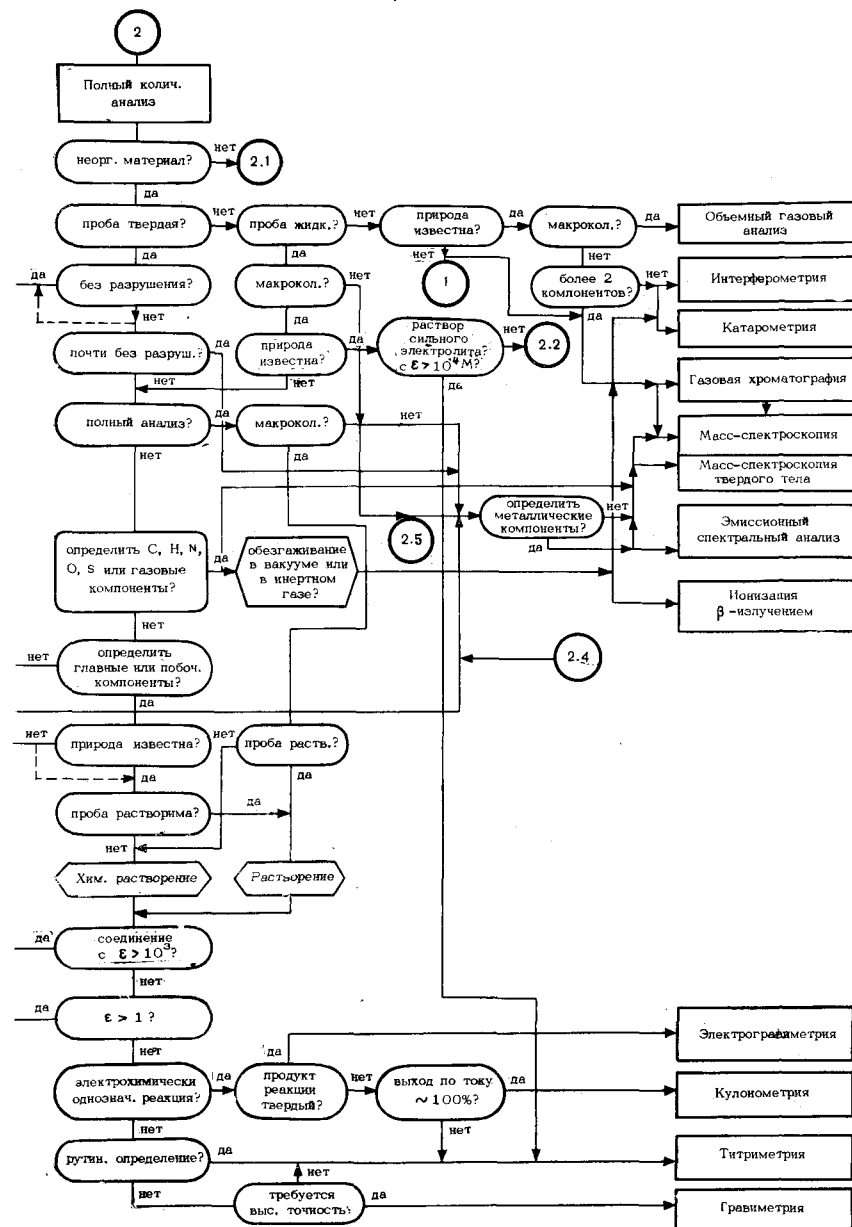


Рис. 4.12. Ход полного количественного анализа неорганического материала 1 (см. рис. 4.8; 2.1—2.4 см. рис. 4.13; 3.1 см. рис. 4.14).

заинтересованы медицина, биохимия, фармакология и криминалистика. Все большее значение анализ следов стал приобретать в связи с влиянием примесей на свойства специальных материалов, в частности, полупроводников, и в связи с проблемой охраны окружающей среды.

Для анализа следов в общем пригодны лишь способы высокой чувствительности, селективности и специфичности с низким преде-



Минимальный размер пробы $m_{r, \text{мин}}$, необходимый для определения следов компонента А при n верных параллельных определениях (n -кратное повторение приготовления пробы) составляет

где $m_{E, A}$ ($c_{E, A}$) — предел обнаружения (предельная концентрация) компонента А; V — рабочий объем раствора.

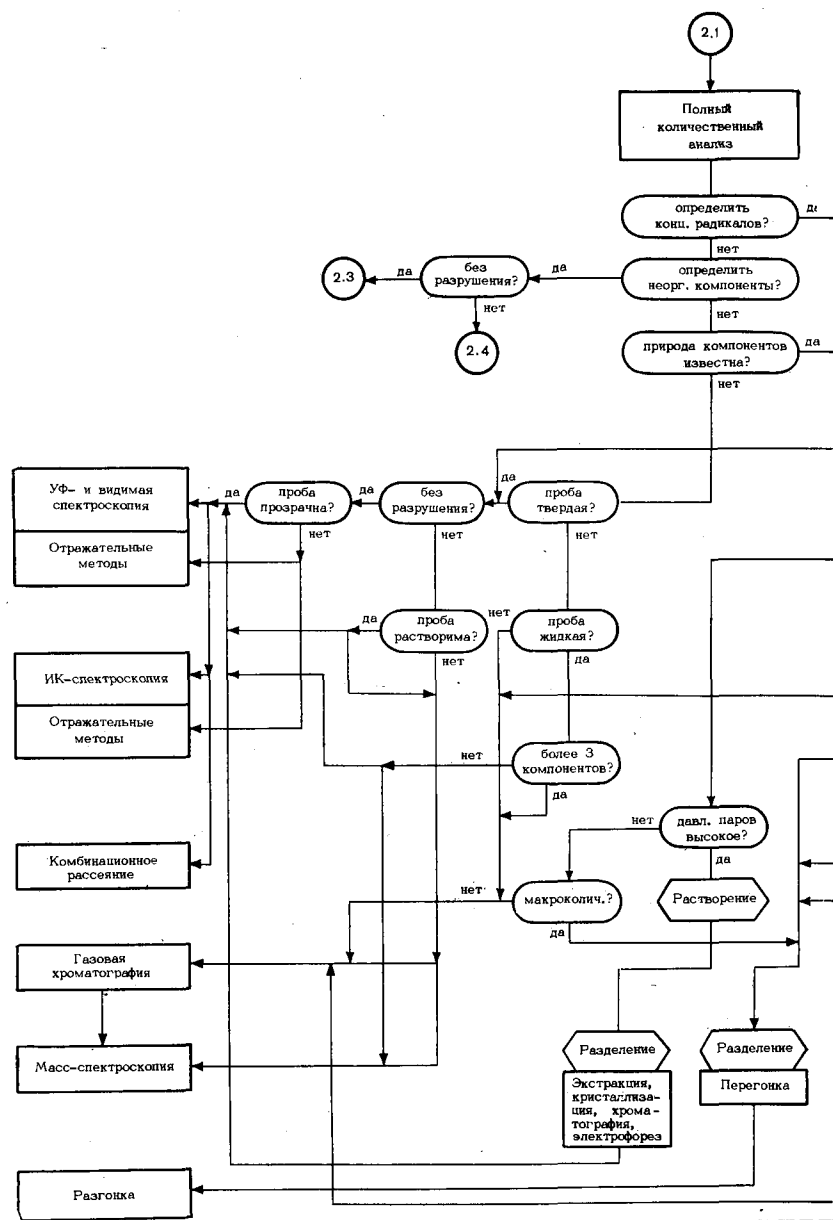


Рис. 4.13. Ход полного количественного анализа органического материала (2.2—2.4 см. рис. 4.12).

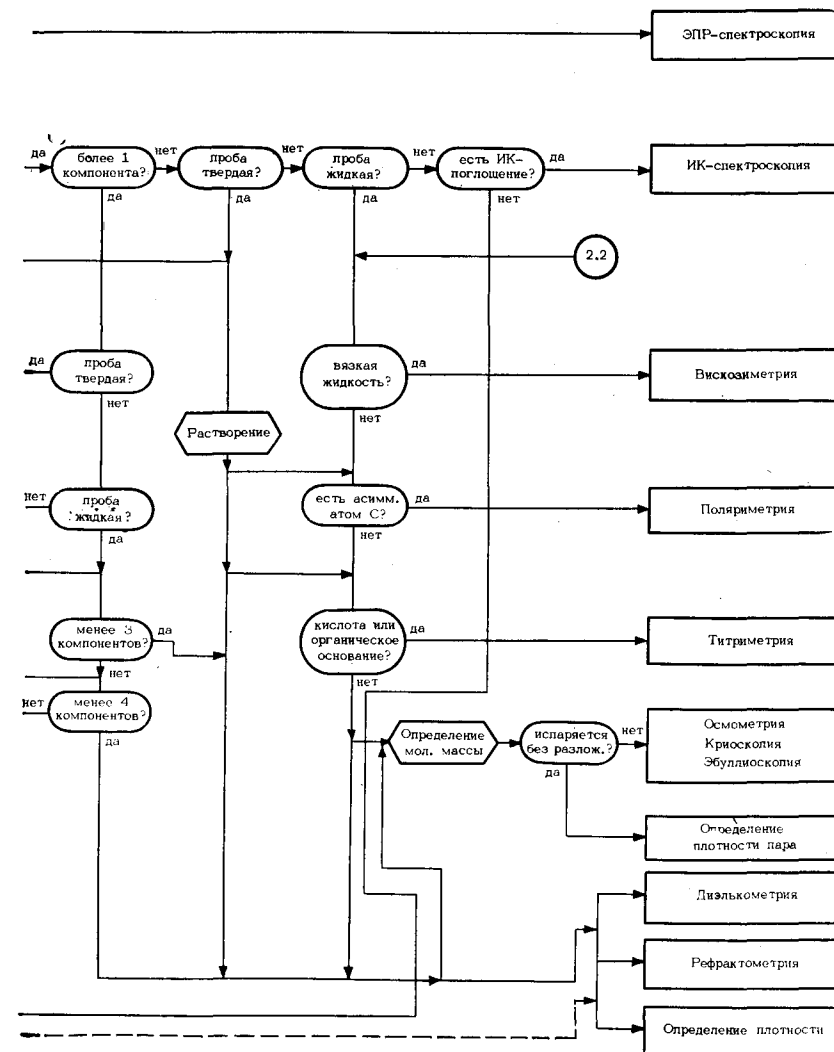


Таблица 4.3. Способы анализа растворов
(Классификация по технике работы)

Способ	Обозначение по Файтлю [17, 18]	Рабочий объем мл
Макроанализ	[D]	5*
Полумикроанализ	[C]	1*
Микроанализ		0,1*
Капельный анализ на пластинке	[A]	0,03*
на фильтровальной бумаге	[B]	0,03*
Микрористаллоскопический анализ (выпадение кристаллов под микроскопом)	[H]	0,01*
Ультрамикроанализ по Занцу		0,01
в микроконусе [19]		0,01—10 ⁻⁶

* По международному соглашению.

Иногда по инструментальным причинам или из-за требований методики могут потребоваться большие количества проб или большие рабочие объемы, чем это следует из уравнения (4.4).

Поскольку элементы матрицы пробы могут помешать обнаружению или определению следов, часто оказывается необходимым частичное или полное разделение (см. 2). Именно в анализе следов способ определения нередко сочетается с операциями разделения, например, при экстракционной спектрофотометрии или при объединении газовой хроматографии с масс-спектрометрией. Улучшение чувствительности может быть достигнуто при помощи способов концентрирования, которые нередко также комбинируются со способами обнаружения и определения, как, например, в микрокулометрии и инверсионной вольтамперометрии.

Во избежание получения неверных результатов при определении следов, появляющихся вследствие влияния окружающей среды, процесса переработки и подготовки пробы (рис. 4.10), необходимо принимать специальные меры — работать в *особо чистых помещениях* или за специальными *чистыми рабочими местами* (боксы), которые аэрируются ламинарным потоком профильтрованного воздуха (рис. 4.11) [4.20].

Исследование ничтожных количеств проб совершенно неизбежно при решении ряда проблем. Микроаналитическая техника к настоящему времени достигла такой степени совершенства, что из экономической выгоды (ничтожные материальные затраты и быстрота выполнения анализа с ее помощью) ею пользуются нередко даже для макроанализа.

В микроанализе различают аналитические методы, которые сами по себе являются микрометодами и требуют ничтожных количеств пробы (электронно-зондовый микроанализ), и такие, которые становятся микрометодами при использовании специальной микротехники (объемный ультрамикроанализ). При общих анали-

зах микрометоды предъявляют исключительно высокие требования к однородности проб.

Прецизионные способы анализа применяются главным образом для определения основных компонентов. Они требуют специфических реакций или полного разделения и проводятся большей частью как однокомпонентный анализ. Для прецизионных определений предпочтительны кулонометрия, гравиметрия и титриметрия.

При определении побочных компонентов и следов (реже — основных компонентов) в очень малых количествах пробы часто определяют несколько компонентов одновременно. При этом удается избежать разделения, но возрастает сложность оценки и наблюдается известная потеря в воспроизводимости.

На рис. 4.12 и 4.13 приведены схемы хода полного количественного анализа.

Постоянно повторяющиеся анализы с близкими по характеру пробами могут быть оформлены как способы массового или *серийного* анализа. Проводимые опытным персоналом, они дают надежные результаты при небольшой длительности выполнения. В последнее время такие рутинные анализы стремятся все более автоматизировать и соединять со счетно-решающими устройствами.

Литература для углубленного изучения: гл. 1 [27, 29]; гл. 2 [2—4]; гл. 4 [7, 21—28].

4.3.3. КОМПОНЕНТНАЯ ЛОКАЛЬНО-РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ АНАЛИТИКА

Распределительный анализ представляет собой геометрически дифференциальный анализ, дающий многомерную аналитическую информацию, причем по крайней мере одна пространственная координата пробы принимается за независимую переменную. Этим анализом целесообразно пользоваться только при неоднородности материала пробы, т. е. почти исключительно для исследования твердых тел.

Практически локально-распределительный анализ осуществляется в форме *локального* (точечного) последовательного анализа, а именно: *линейного анализа*, например, для определения профиля концентраций вдоль поверхности пробы; *поверхностного анализа* для определения геометрически двухмерных профилей концентраций и *объемного анализа* для установления распределения элементов во всем объеме твердого тела.

Пригодность какого-либо метода для локально-распределительного анализа определяется его *геометрической разрешающей способностью A* (см. 1.4.2). Некоторые методы анализа, благодаря весьма высокой геометрической разрешающей способности (см. табл. 1.9), непосредственно пригодны для распределительного анализа. Однако и все остальные методы при наличии достаточно больших поддающихся делению проб могут быть применены в

форме дифференциального анализа отдельных частей для установления состава в отдельных участках пробы.

Количества информации локально-распределительного способа анализа M_V и полного анализа M_D связаны соотношением

$$M_V = \alpha M_D \quad (4.5)$$

Здесь α — мера часто происходящего при локально-распределительном анализе уменьшения правильности по сравнению с правильностью полного анализа, основанного на том же аналитическом принципе. Если

$\alpha \approx 1$: никакого существенного изменения правильности не наблюдается и, следовательно, для каждого компонента можно получить количественные данные;

$\alpha \approx 0,3 \div 0,7$: вместо количественных возможны лишь полуколичественные результаты;

$\alpha \approx 0,15$: вместо количественных данных можно получить только качественную информацию.

Так как обычно $A > 10$, локально-распределительный анализ всегда дает некоторый, иногда значительный, выигрыш в информации по сравнению с полным анализом.

Аналитическая неоднородность проб считается доказанной лишь тогда, когда между составами различных участков проб обнаруживаются статистически значимые расхождения.

Для локально-распределительного анализа в первую очередь пригодны те методы анализа, которые обладают характером микрометодов или применимы в форме микро- или ультрамикрометодов. Локально-распределительный анализ в настоящее время еще по преимуществу полуколичествен, а зачастую и только качественный. С его помощью определяют главные и побочные компоненты; для определения следовых количеств чувствительность часто недостаточна.

Изобразительные способы, например, автордиография, дают наглядную картину распределения элементов и аналитических неоднородностей в кажущихся макроскопически гомогенными пробах. Методы анализа, применимые для распределительного анализа без разрушения пробы, пригодны почти исключительно для исследования поверхностей и предоставляют данные о верхних атомных слоях, в том числе об адсорбционном слое.

Определение глубинных профилей возможно при разрушении объекта анализа путем ионного распыления (sputtering), электрохимического снятия слоев или химического травления кислотами или комплексантами. При этом иногда достигается довольно значительная разрешающая способность по глубине. Анализ выполняют, определяя количество компонента в удаленном слое материала подходящим способом анализа или неdestructивно исследуя вновь образовавшуюся поверхность. Получать глубинные профили позволяет также исследование шлифов.

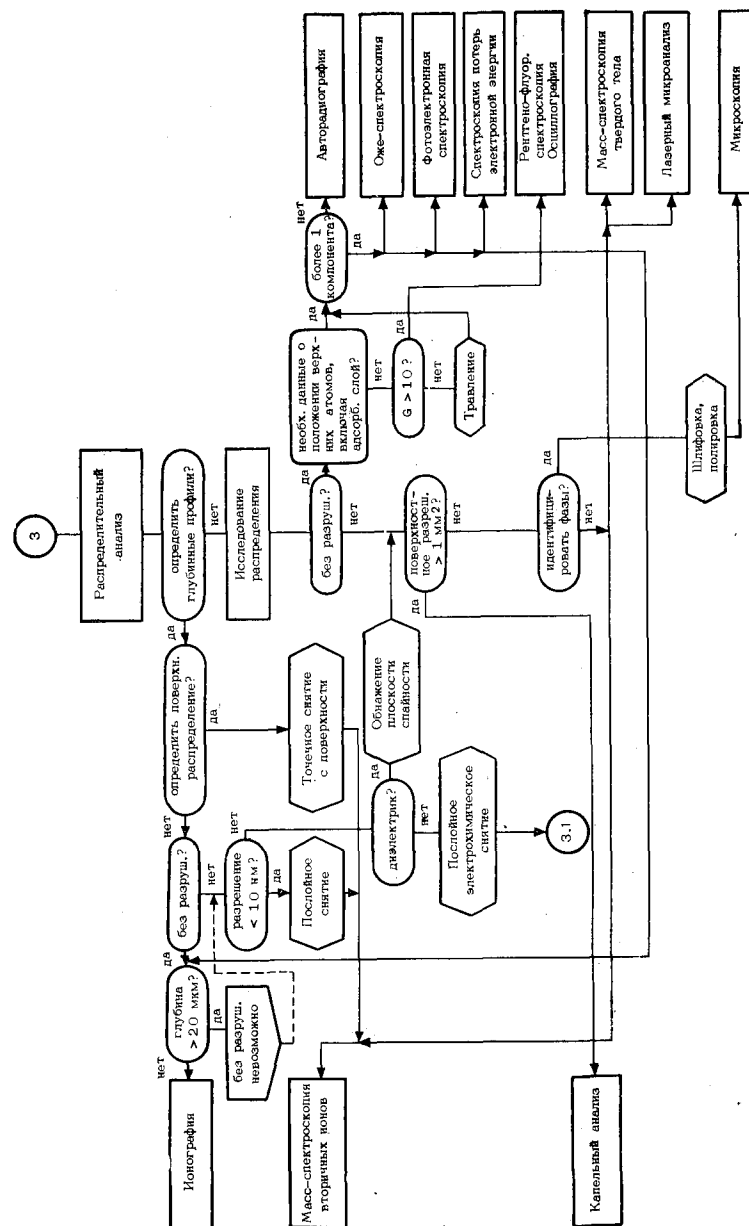


Рис. 4.14. Ход качественного и количественного локально-распределительного анализа (3.1 см. рис. 4.12).

Схема хода качественного и количественного локально-распределительного анализа приведена на рис. 4.14.

Распределительный анализ имеет особое значение при решении материаловедческих и технологических проблем. Он дает важные сведения о распределении элементов на границе зерна, о составе сегрегаций в сплавах и об изменениях в пробе, возникших при обработке. Другими важными областями применения являются технология полупроводников, а также биологическое и медицинское исследование и диагностика.

Литература для углубленного изучения: гл. 1 [43]; гл. 4 [29].

4.3.4. КОМПОНЕНТНАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ АНАЛИТИКА

Динамическая аналитика процессов дает многомерную аналитическую информацию, в которой независимой переменной является время. Она описывает протекание во времени как физических изменений пробы, так и химических реакций. Аналитика процессов находит применение в контроле материальных потоков, главным образом для обеспечения непрерывности подачи исходных материалов в каком-либо производственном процессе.

Аналитически значимый параметр, определяющий пригодность того или иного способа анализа в аналитике процессов, это — временная разрешающая способность θ (см. 1.4.2). При увеличении θ объем информации при динамическом анализе увеличивается по сравнению с таковой же при полном анализе, причем, как и в случае локально-распределительного анализа, обычно происходит потеря в точности.

В простейшем случае анализ процесса проводится *периодически*: в соответствующих местах в рационально выбранные промежутки времени производят отбор проб, которые затем подвергают анализу подходящим способом. Таким образом, задача сводится к полному анализу пробы, фиксированной по времени и положению. Регулирование процесса, следовательно, может осуществляться лишь периодически и притом со значительным промедлением. Напротив, в общем случае анализ процесса позволяет *непрерывно* регистрировать изменение состава пробы во времени. Это существенно при контроле потока жидких или газовых смесей или контроле хода химических реакций. Получаемые сигналы после соответствующих преобразований могут непосредственно использоваться для регулирования процесса, так что этот метод пригоден для автоматизированных систем управления (АСУ) производственным процессом.

В аналитике процессов речь идет преимущественно о количественных определениях, поскольку участвующие в процессе компоненты обычно известны. При появлении непредусмотренных или неизвестных компонентов с отличающимися свойствами аналитические изменения часто проявляются в форме *сигналов тревоги*.

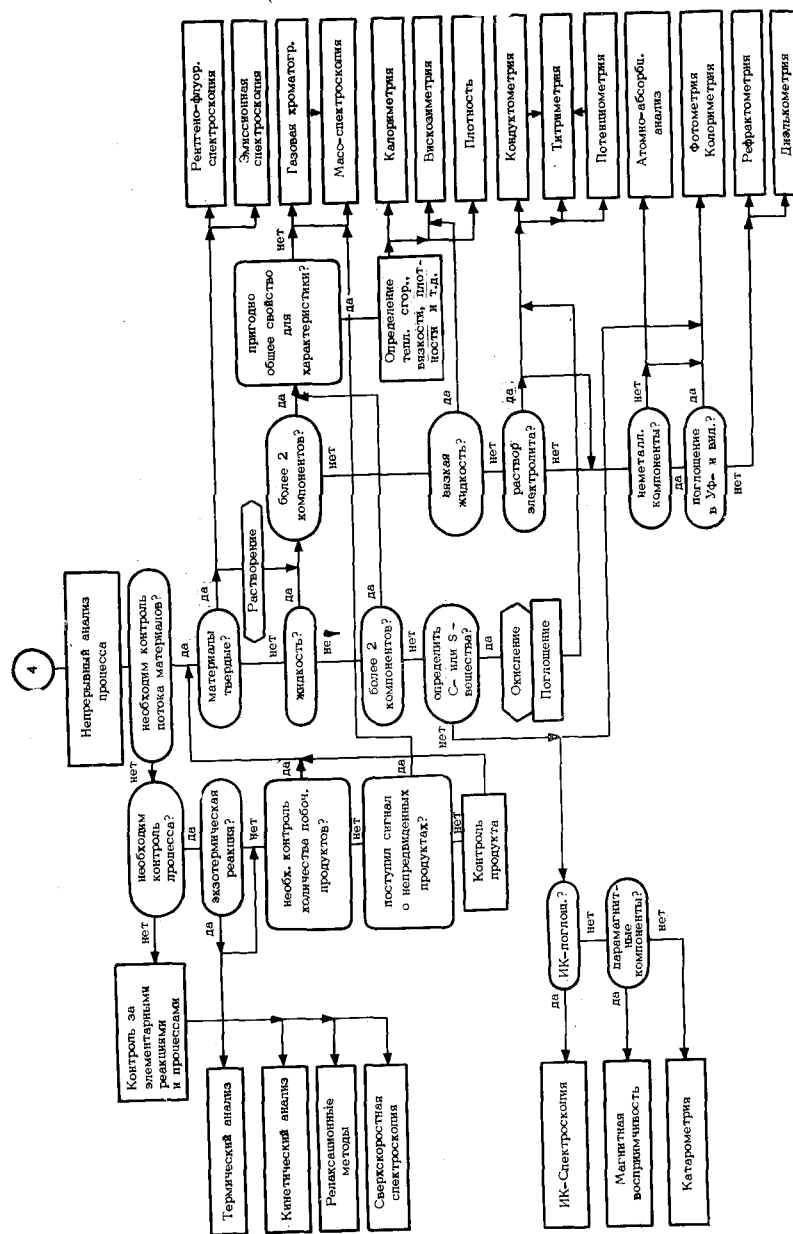


Рис. 4.15. Ход качественного и количественного непрерывного динамического анализов.

Таблица 4.4. Физико-химические свойства и строение некоторых соединений одинакового процентного элементного состава

Соединение	Свойства	Состав, % (масс.)	Брутто- формула	Строение	Конфигурация	Конформация
Формальдегид	$T_{пл} = -92\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{кип} = -21\text{ }^{\circ}\text{C}$	53,26% O	CH_2O			
Уксусная кислота	$T_{пл} = 16,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{кип} = 118\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$			
Триоксиметилен	$T_{пл} = 63\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{кип} = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$					
DL-Молочная кислота	$T_{пл} = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$	6,73% H,	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$			
D(—)-Молочная кислота	$T_{пл} = 25,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ $[\alpha]^* = -3,8^{\circ}$					
L-(+)-Молочная кислота	$T_{пл} = 25,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ $[\alpha] = +3,8^{\circ}$					

Инозит

цис-

эпи-

алло-

мезо-

муко-

нео-

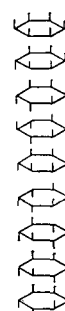
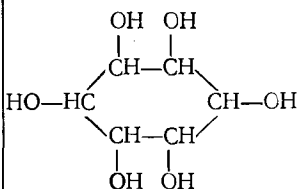
сцилло-

 α -инозит

L-Инозит

 $T_{пл} = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 285 $^{\circ}\text{C}$ 270—275 $^{\circ}\text{C}$ 225 $^{\circ}\text{C}$ 285—290 $^{\circ}\text{C}$ 315 $^{\circ}\text{C}$ 349 $^{\circ}\text{C}$ $T_{пл} = 247\text{ }^{\circ}\text{C}$ $[\alpha] = +68^{\circ}$ $T_{пл} = 247\text{ }^{\circ}\text{C}$ $[\alpha] = -68^{\circ}$

40,01% C,

 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 

для всех форм:



1-группа OH

* $[\alpha]$ — удельное вращение (см. 3.4.2.3.2).

Определение главных и побочных компонентов при контроле процесса осуществляется легко вследствие сравнительно больших количеств проб. Для определения в соответствующие места реакционной системы вводят *датчики*, избирательно отзываются на изменение содержания одного или нескольких компонентов. Здесь предпочтительно находят применение электрохимические принципы анализа, так как они позволяют легко преобразовывать сигналы.

Пригодные для анализа процессов методы показаны на схеме рис. 4.15. К методам исследования элементарных реакций и процессов предъявляются особо повышенные требования в смысле их временной разрешающей способности (см. табл. 1.10).

Главная область применения анализа процессов — контроль потоков однородных жидкостей или газовых смесей; применение для исследования твердых тел пока только разрабатывается. Неоднородность твердых тел требует *комбинирования анализа процессов и локально-распределительного анализа*, которое в настоящее время уже находит известное применение при научных исследованиях, например, с помощью ультрамикроскопической техники. Для контроля технологических процессов потребовалось бы значительное число датчиков, позволяющих регистрировать временные изменения в различных областях пробы. Такие специальные микроаналитические методы должны одновременно обладать исключительными чувствительностью и локальной и временной разрешающими способностями.

Литература для углубленного изучения: гл. 1 [9, 15, 42]; гл. 3 [62]; гл. 4 [30—32].

4.4. СТРУКТУРНАЯ АНАЛИТИКА

Химические и физические свойства веществ определяются их структурой. Теория химического строения и структурные исследования возникли на основании того, что различные вещества одинакового элементного состава обнаруживают разные физико-химические свойства. Общеизвестными примерами этого служат, например, этанол и диметиловый эфир (оба C_2H_6O) или карбамид и изоцианат аммония (оба CH_4N_2O). В табл. 4.4 показано, помимо этого, что одинаковая *брутто-формула*, одинаковое *строение* и одинаковая *конфигурация* (см. 1.1.4) не всегда обуславливают одинаковые свойства (конформеры отличаются лишь энергетически и не могут быть разделены).

Вместе с тем нередки и противоположные случаи, когда вещества разного элементного состава на основании структурного сходства обнаруживают и близость свойств. Так, боразол, как и бензол (см. рис. 4.16), — бесцветная жидкость с ароматическим запахом, горючая и обладающая способностью растворять жиры; боразол образует подобные же продукты замещения, что и бензол. Борнитрид BN может существовать в двух модификациях: графитопо-

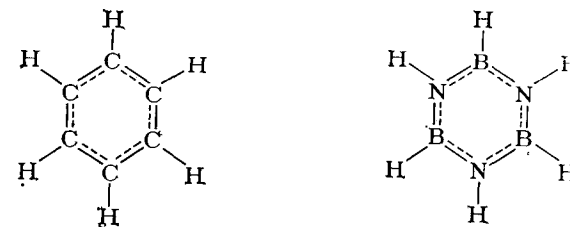


Рис. 4.16. Структура бензола ($b_{C-C}=0,140$ нм) и боразола ($b_{N-B}=0,144$ нм).

добной и подобной алмазу; в каждой из них он обнаруживает свойства, аналогичные свойствам обеих модификаций углерода.

Цель аналитики в значительной степени заключается в характеристике свойств веществ. При этом она все в большей мере пользуется структурными исследованиями.

Структурная аналитика занимается вопросами взаимного *расположения* структурных единиц, их *симметрий* и точной *геометрий*. В ней, как и в элементной аналитике, следует различать *качественный, полуколичественный и количественный структурный анализ* (табл. 4.5).

Структурная аналитика имеет дело как с *идеальной и реальной кристаллической структурой* твердых тел, так и с *отдельными молекулами* в более или менее «свободном» состоянии (газообраз-

Таблица 4.5. Информация о структуре молекул, макромолекул и кристаллов, полученная с помощью разных видов структурного анализа

Структурный анализ	Молекулы	Макромолекулы	Кристаллы
Качественный	Строение	Характеристика мономеров, концевых групп, кристалличности	Кристалличность/аморфность Соединения/смешанные кристаллы/смеси кристаллов
Полуколичественный	Конфигурация, конформация	Длина цепи, длина звеньев и их распределение, тактичность	Кристаллографическая система и класс, пространственная группа, характеристика дефектов решетки
Количественный	Полная пространственная структура молекулы (расстояния между атомами, валентные углы), распределение электронной плотности	Полная пространственная структура, параметры элементарных ячеек кристаллитов	Параметры элементарной ячейки, текстура, локализация дефектов решетки, распределение электронной плотности

Таблица 4.6. Методы анализа, пригодные для структурного анализа, и информация, получаемая с их помощью

Метод анализа	Состояние и масса пробы	Информация
Спектроскопия в УФ- и видимой области	р, ж, тв, г 10^{-2} — 10^{-4} г	Хромофорные группы: двойные связи, сопряженные системы, ароматические и гетероароматические группы
ИК-Спектроскопия	р, ж, тв, г 10^{-2} — 10^{-3} (до 10^{-5}) г ^а	Симметрия, функциональные группы, скелет молекулы
Комбинационное рассеяние	р, ж, тв 10^{-5} — 10^{-2} (до 10^{-4}) г ^б	
Микроволновая спектроскопия	г, (т, ж) ^в 10^{-3} — 10^{-6} г	Симметрия, скелет молекулы, функциональные группы, межатомные расстояния и валентные углы из моментов инерции
ЯМР-Спектроскопия	тв, р, ж 10^{-1} — $5 \cdot 10^{-3}$ г	Функциональные группы и окружающие их группы с ядрами, обладающими магнитным дипольным моментом (рис. 4.18); число этих ядер в структурных группах и в молекуле
Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса	тв, р, ж 10 — 10^{-2} г	Конфигурация и гибридизация атомных орбиталей у атомов с ядерным квадрупольным моментом (рис. 4.18)
ЭПР-Спектроскопия	тв, р, ж 10^{-1} — $5 \cdot 10^{-3}$ г	Симметрия радикалов и парамагнитных ионов в комплексах и кристаллах, локализация неспаренных электронов
Масс-спектроскопия	г (ж, тв) ^г 10^{-4} — 10^{-6} г	Специфичные для структуры фрагменты молекул, молекулярная масса, брутто-формула
Дисперсия оптического вращения, круговой дихроизм	ж, р 10 — 10^{-3} г	Конфигурация и конформация асимметричных и диссимметричных молекул
Фотоэлектронная спектроскопия	тв, (ж, г) ^д 1 — 10^{-2} (до 10^{-3}) г ^е	Конфигурация и гибридизация атомных орбиталей, степень окисления
Электронная спектроскопия Оже		
Спектроскопия Мессбауэра	тв 10^{-2} — $5 \cdot 10^{-5}$ г	Симметрия молекул, степень окисления, конфигурация и гибридизация орбиталей атомов (рис. 4.19)
Рентгеновская дифракция	тв (М), (ж) ^ж 10^{-1} — 10^{-3} г	Структура элементарной ячейки (межатомные расстояния, валентные углы) из распределения электронной плотности
Дифракция электронов	тв, г, (ж) ^г 10^{-3} — 10^{-12} г	Структура элементарной ячейки (межатомные расстояния, валентные углы) из распределения плотности ядер
Дифракция нейтронов	тв (М) 1 — 10^{-1} г	

Метод анализа	Состояние и масса пробы	Информация
Дифракция ионов	тв (М) 10^{-2} — 10^{-10} г	То же и локализация дефектов решетки

Обозначения: ^а Микроизмерительная техника; ^б при возбуждении лазерным излучением; ^в в отсутствие разложения до 1000 °С: давление пара 10^{-3} мм рт. ст.; ^г в отсутствие разложения до 100 °С: давление пара 10^{-5} мм рт. ст.; ^д в твердом состоянии при низких температурах или жидкость и газ в виде адсорбированных слоев; ^е для тонких слоев; ^ж рассеяние под малыми углами. тв — твердый; ж — жидкий; г — газообразный; р — растворенный; М — монокристаллы.

ными или растворенными) и связанными в кристаллической решетке. Количественная структурная информация может быть получена непосредственно из изображений (или дифракционной картины) исследуемого объекта, а качественная и полуколичественная информация — и косвенным путем, с помощью неупругих взаимодействий. Для этого наиболее пригодны спектроскопические методы анализа. Обзор важнейшей структурной информации, получаемой при помощи различных методов анализа, приведен в табл. 4.6.

4.4.1. КАЧЕСТВЕННАЯ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННАЯ СТРУКТУРНАЯ АНАЛИТИКА

Информация о видах и способах связывания структурных элементов, главным образом, следовательно, об изомерии, носит качественный характер, поскольку она, как правило, еще не содержит полных данных о пространственном строении молекулы. Такую информацию спектроскопические методы дают на основе переходов между определенными энергетическими состояниями всей молекулы или некоторых ее частей. Речь идет о связывающих электронах и системах электронов, об их колебательных и вращательных состояниях или магнитных состояниях ядер, которые наблюдают главным образом, с помощью методов поглощения (см. 3.4.3).

Подобные структурные сведения, получаемые из данных об энергетических переходах, для того чтобы однозначно установить строение молекулы, почти всегда требуют дополнительной информации о составе и молекулярной массе, следовательно, о *брутто-формуле*, непосредственно информации для установления строения дает масс-спектроскопия, с помощью которой молекулярную массу можно установить с точностью до единицы или до $\pm 2,5 \cdot 10^{-3}$ единиц массы (масс-спектроскопия высокого разрешения). Информация о строении частей молекулы нередко, однако,

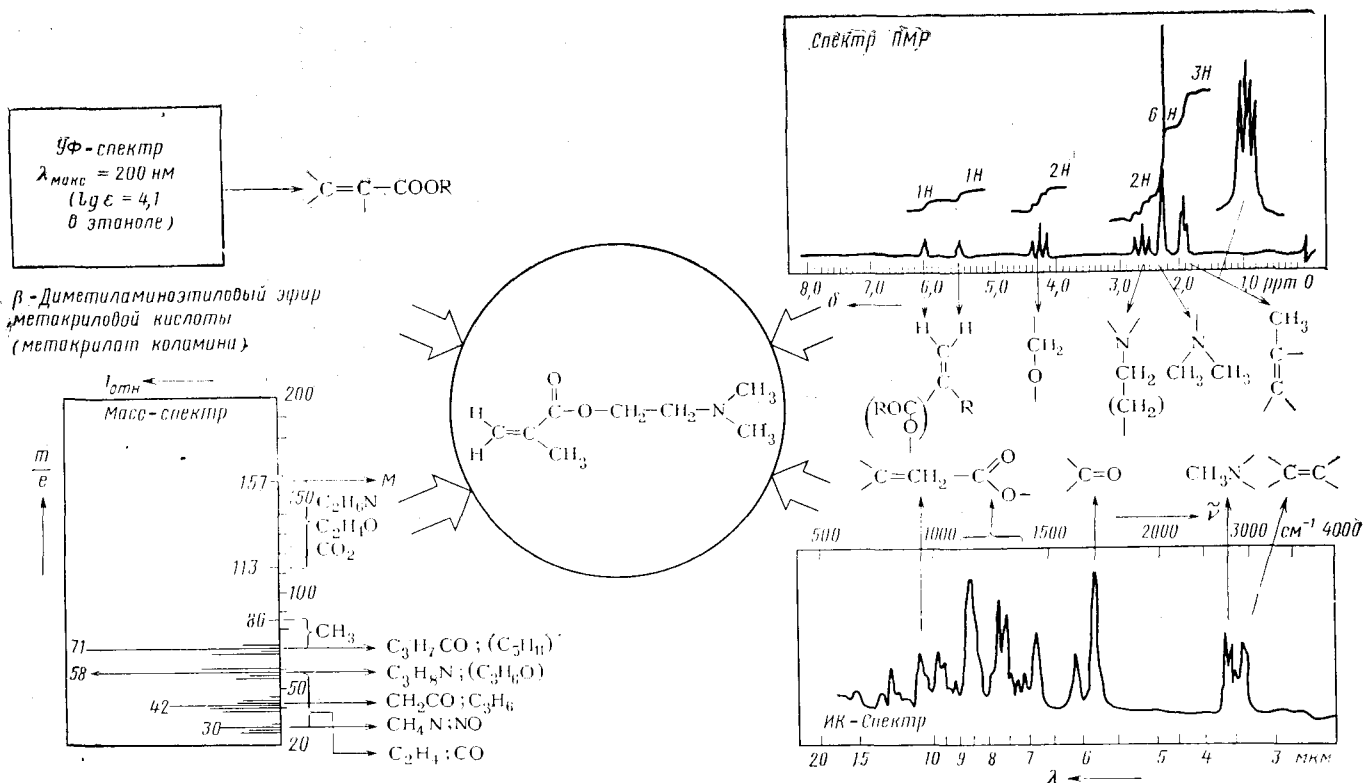


Рис. 4.17. Качественная и полуколичественная структурная информация, полученная комбинацией различных методов анализа (Clerk J. T., Pretsch E., Seibl J., *Chem. Lab. Betr.*, 1972, 23, 108, 158).

1 — УФ-спектр: $\lambda_{\text{макс}} = 200 \text{ нм}$ ($\lg \epsilon = 4,1$ в этаноле); 2 — β-диметиламиноэтиловый эфир метакриловой кислоты (метакрилат коламина); 3 — масс-спектр; 4 — ПМР-спектр; 5 — ИК-спектр.

○ H																	He				
● Li	● Be															● B	C	● N	○ O	F	Ne
● Na	Mg															● Al	Si	P	○ S	● Cl	Ar
● K	Ca	Sc	Ti	● V	Cr	● Mn	Fe	● Co	Ni	● Cu	Zn	● Ga	● Ge	● As	○ Se	● Br	● Kr				
● Rb	Sr	Y	Zr	● Nb	Mo	○ Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	● In	Sn	● Sb	Te	● I	● Xe				
● Cs	Ba	● La	Hf	● Ta	W	● Re	● Os	● Ir	● Pt	● Au	● Hg	Tl	Pb	● Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac																			
			Ce*	● Pr	● Nd	Pm	● Sm	● Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	● Er	Tm	● Yb	● Lu					
			Th	Pa	U*	Np*	Pu*	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Рис. 4.18. Элементы периодической системы, доступные определению методами ЯМР- и ЯКР-спектроскопии (полужирный шрифт — нуклиды с ядерным спином > 0 , распространенность в природе $< 1\%$; светлый шрифт — нуклиды с ядерным спином > 0 , распространенность $< 1\%$ (*радиоактивные нуклиды); курсив — нуклиды с ядерным спином $= 0$ или неизвестным; светлый кружок — квадрупольный момент $\neq 0$ нуклидов с распространенностью $> 1\%$; черный кружок — квадрупольный момент $\neq 0$ нуклидов с распространенностью $< 1\%$).

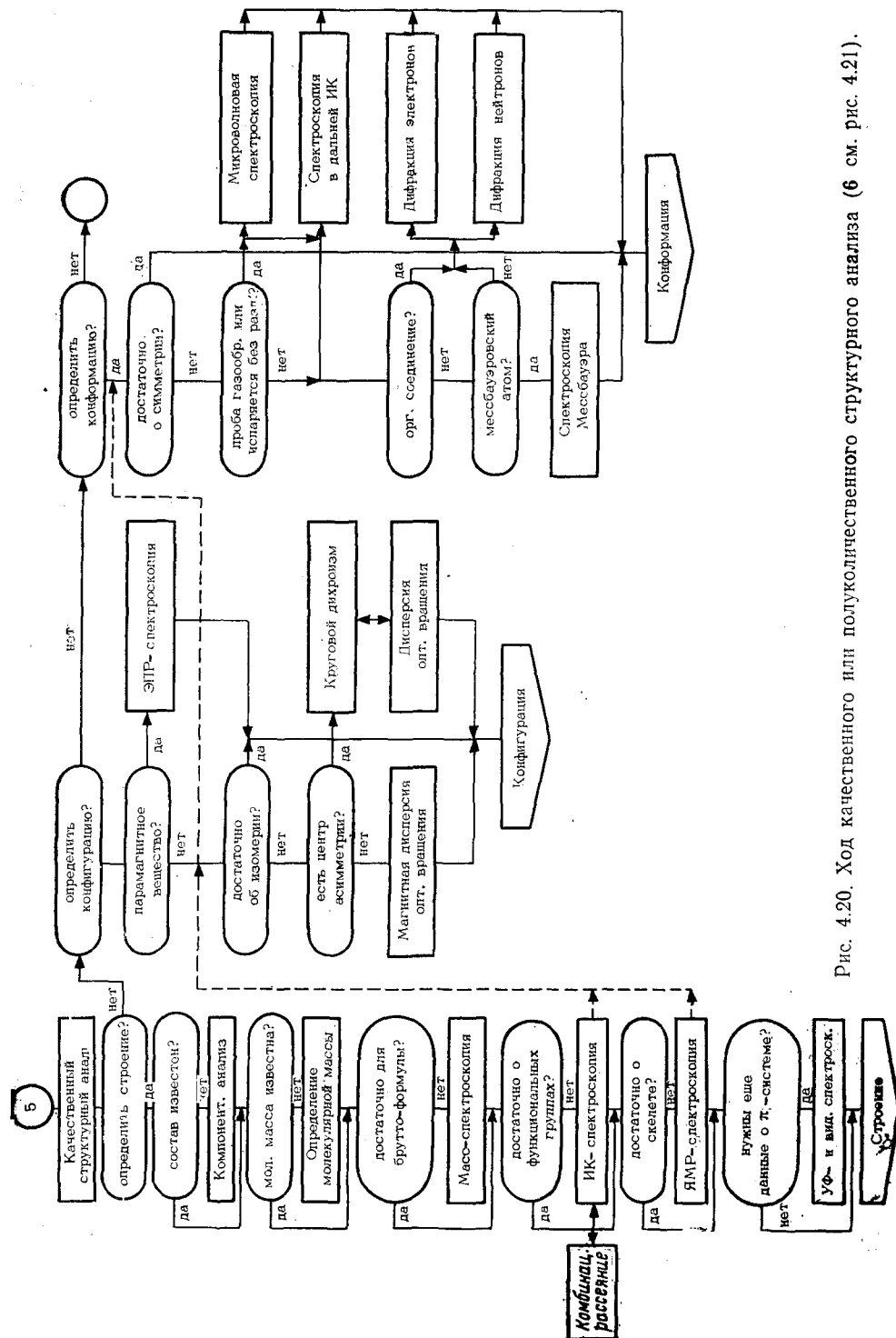
[illegible]

Рис. 4.19. Элементы периодической системы, у которых эффект Мессбауэра наблюдается (полужирный шрифт), предсказан (светлый шрифт) и не наблюдается (курсив).

В связи с этим для установления строения целесообразно, а в случае сложных молекул просто необходимо *комбинирование* различных принципов анализа [33]. На рис. 4.17 на сравнительно простом примере показаны информационные вклады, вносимые УФ-, ИК-, ПМР- и масс-спектроскопией, и сведение их в общую информацию о данной молекуле.

Данные об элементах симметрии выходят за пределы выяснения структуры, поскольку свидетельствуют о конфигурации и конформации. Такая информация касается пространственного строения молекулы и является *полуколичественной структурной информацией*.

На рис. 4.20 предпринята попытка дать общий ход решения качественных и полуколичественных структурных проблем.



уменьшается. В дополнение к уже достаточно высокой *избыточности* информации у спектроскопических методов возможен еще дополнительный вклад в избыточность вследствие взаимно перекрывающейся информации. Аналитик часто бывает вынужден мириться с такой избыточностью, так как требования к надежности структурных данных существенно выше, чем к информации о качественном и количественном составе веществ. Подтверждение полученной структурной информации независимым методом весьма желательно.

Тем не менее не следует совершенно пренебрегать информационно-теоретическими соображениями, особенно если уже имеется априорная информация, касающаяся пробы. Например, если есть данные о синтезе изучаемого вещества, исследование структуры может свестись к выбору между немногими структурными возможностями. В подобном случае целесообразно выбранный метод анализа поставляет нередко всю необходимую информацию.

Литература для углубленного изучения: гл. 1 [10]; гл. 4 [34—36].

4.4.2. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СТРУКТУРНАЯ АНАЛИТИКА

Количественная структурная информация, согласно уравнениям (1.2) и (1.3), должна объединять полные данные о векторах связывания структурной матрицы σ , т. е. о всех *межатомных расстояниях* и *валентных углах*.

Из спектроскопических данных в общем нельзя получить информацию о точной геометрии исследуемых молекул или кристаллов. Исключения составляют только вращательные спектры в микроволновой и дальней ИК-областях и в отдельных случаях также вращательно-колебательные ИК-спектры высокого разрешения. Однако полные структурные данные даже этими способами можно получить лишь для простейших молекул или частей молекул. Кроме того, этими способами можно изучать только газообразные вещества.

Полную количественную структурную информацию дают *дифракционные способы* (см. 3.4.2.2.). Условием для этого является то, что длина волны применяемого излучения должна иметь тот же порядок, как и межатомные расстояния в молекуле или решетке. Для разных видов носителей энергии характерны различные взаимодействия, следовательно, и действуют различные механизмы кодирования — декодирования: рентгеновские лучи рассеиваются связывающими электронами, а потоки частиц — атомными ядрами.

Условием для количественного структурного анализа является, как правило, монокристалличность материала. При работе с кристаллическими порошками (способ Дебая — Шерера) иногда получают лишь полуколичественные результаты.

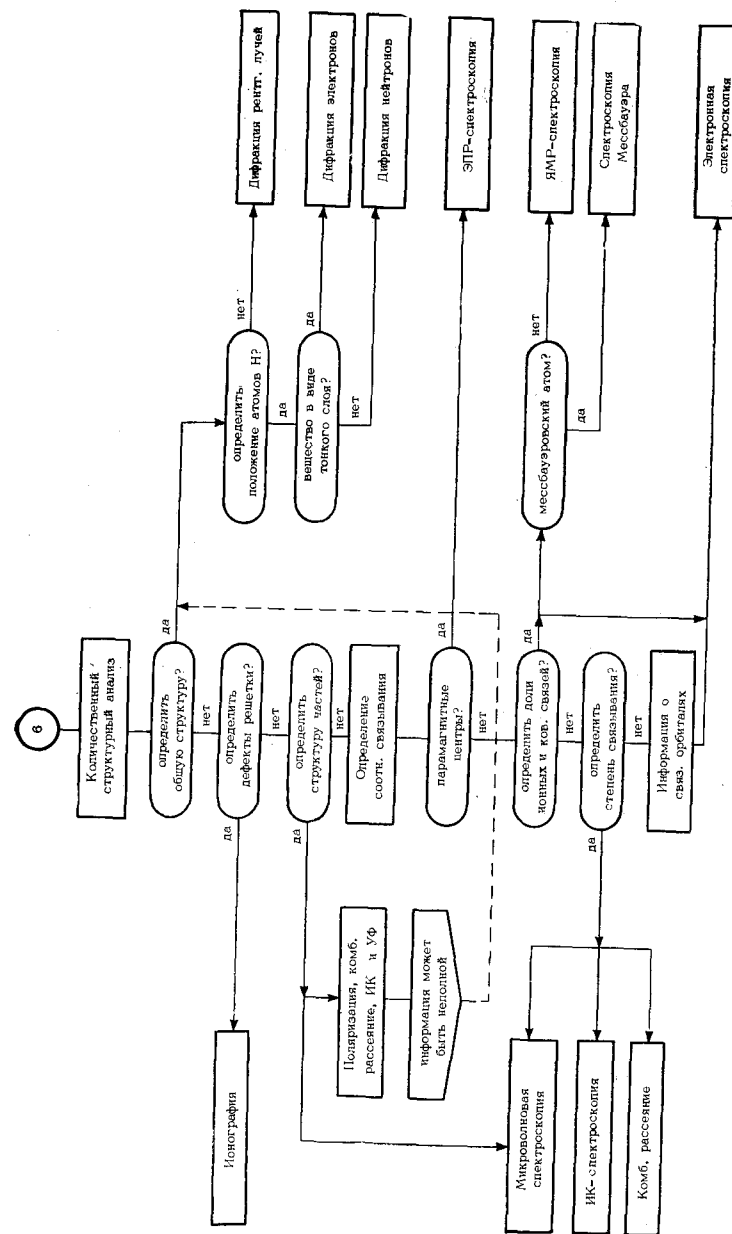


Рис. 4.21. Ход количественного структурного анализа.

Из-за ничтожно малой длины пробега электронного пучка опыты с дифракцией необходимо проводить в высоко-вакуумной аппаратуре, а пробы могут быть только газообразными или в виде тонких слоев.

При дифракции частиц рассеивающая способность всех ядер — величина одного порядка, при рентгеновской дифракции, напротив, она пропорциональна заряду ядра. Поэтому ядра легких атомов, особенно водорода, удается идентифицировать лишь при помощи дифракции частиц.

На рис. 4.21 приведена схема хода количественного структурного анализа.

4.4.3. СТРУКТУРНО-РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ АНАЛИТИКА

Наличие и расположение когерентных кристаллических объемов (в монокристалле) или кристаллитов (в поликристалле) в компактном объеме твердого тела называют *макροструктурой*. Это понятие происходит из металловедения, но применяется значительно более широко. Для аналитика из всех рассматриваемых кристаллических областей (элементов макроструктуры) особое значение имеют различные *фазы*. По размеру областей часто различают *зерна* ($d=1-10^{-3}$ см) и *кристаллиты* ($d=10^{-3}-10^{-7}$ см).

В то время как природу кристаллических фаз, их форму, размеры и взаимные границы изучают способами *оптического анализа макроструктуры*, большей частью рутинными (*металлография, пластография* и т. д. [37, 38]), которые вследствие сходства с методами определения природы и количества компонентов следует относить к локально-распределительному анализу, пространственная ориентация элементарных областей составляет предмет особого метода количественного структурного исследования — *анализа текстуры* [39].

Предметом структурно-распределительного анализа в узком смысле слова является структура различных фаз твердого тела либо после их отделения (*изоляция фаз*) с помощью техники микроанализа, либо при неразрушающем исследовании областей пробы подходящим методом. Возможные пути решения пространственно-дифференциального структурного анализа представлены на рис. 4.22.

Литература для углубленного изучения: [40, 41].

4.4.4. СТРУКТУРНАЯ АНАЛИТИКА ПРОЦЕССОВ

В ходе химических реакций происходят изменения строения и конфигурации компонентов. Кроме того, изменения строения являются следствием изомеризации или протекают непрерывно в случае равновесия таутомерных форм. При конформационных превращениях происходят особые элементарные процессы, а именно, вра-

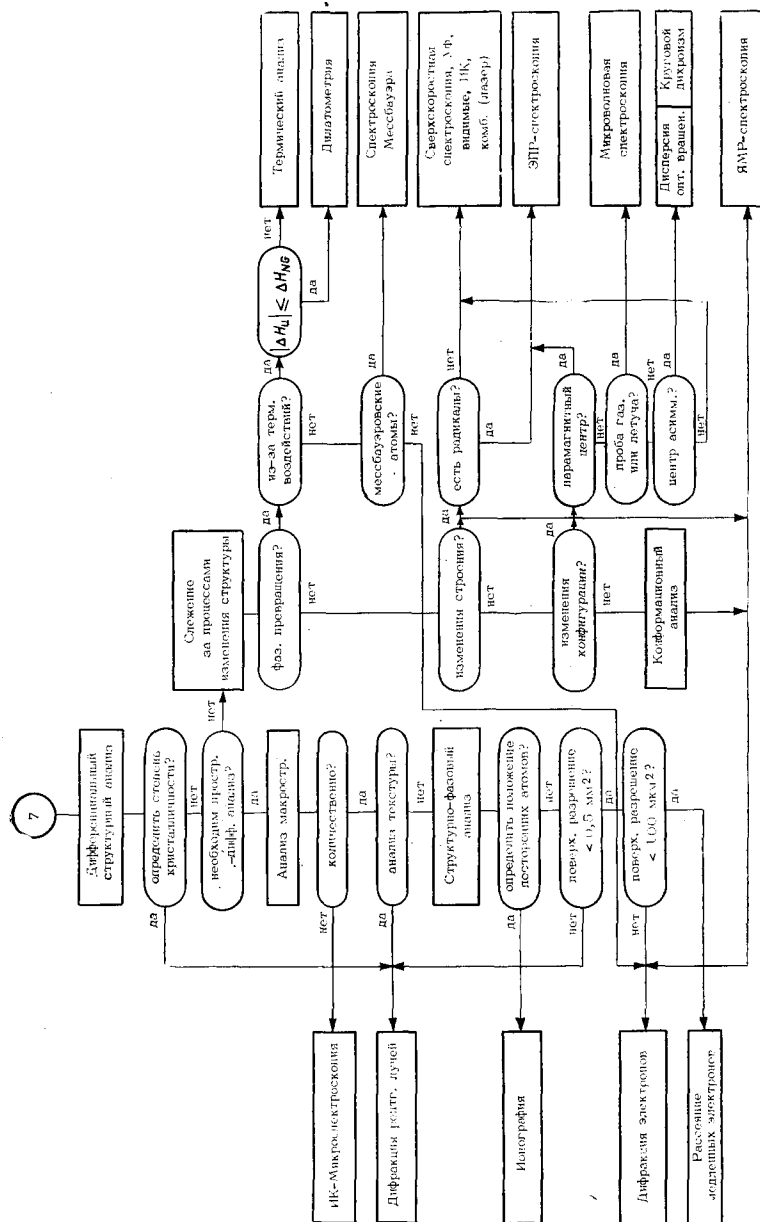


Рис. 4.22. Ход структурно-распределительного анализа и анализа процессов.

шение частей молекулы друг относительно друга, т. е. налицо «геометрическое» равновесие.

Подобные структурные превращения в принципе можно исследовать спектроскопическими методами с высокой временной разрешающей способностью (см. табл. 1.10). Чтобы исследовать протекающие с высокой скоростью структурные изменения на основе характерных изменений сигналов (это особенно относится к конформационным превращениям, при которых разрыв связи не происходит), удобна спектроскопия ядерного резонанса.

Для обнаружения и определения строения свободных радикалов, образующихся в качестве промежуточных продуктов в различных реакциях, применяется ЭПР-спектроскопия. Прочие структурные превращения можно исследовать *сверхскоростными методами* молекулярной спектроскопии [43, 44], причем разработка лазерных источников излучения сделала возможной съемку спектров за промежуток времени вплоть до нано- и пикосекунд (10^{-9} — 10^{-12} с).

Изменения кристаллической структуры во времени (фазовые превращения), если они обусловлены термическим воздействием, легко можно исследовать термоаналитическими методами, однако ими невозможно установить природу вновь возникающих структур. Кроме того, можно применять методы мессбауэровской спектроскопии или дифракционные методы, причем по временной разрешающей способности лучше дифракция электронов.

Литература для углубленного изучения: гл. 1 [11, 40]; гл. 4 [42—45].

4.5. ОБРАБОТКА ДАННЫХ НА ЭВМ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В АНАЛИТИКЕ

Непрерывно растущие требования к качеству и количеству аналитической информации и освоение новых современных методов анализа приводят к постоянно возрастающему количеству числовых данных, классификация, упрощение и оценка которых значительно превосходят наличные возможности работающего персонала и резервы рабочего времени. Поэтому механизация и автоматизация аналитического процесса, связанная с применением электронно-вычислительной техники (ЭВТ), являются чрезвычайно актуальными задачами аналитики.

4.5.1. ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭВТ И АВТОМАТИЗАЦИИ

Аналитический процесс всегда представляет собой процесс обработки данных (см. 1.2), который в большинстве случаев реализуется машинным путем. В связи с этим под *данными* подразумеваются не только измеряемые числовые значения, но и вообще все

Таблица 4.7. Аналоговый и цифровой принципы обработки данных

	Принцип обработки данных	
	аналоговый	цифровой
Сбор первичных данных	Непрерывные физические величины (напряжения, длины, углы...)	Дискретные физические сигналы (чаще всего два); последовательности знаков
Обработка данных	Моделирование физических процессов с помощью уравнений	Арифметические и логические операции с данными по цифровому принципу
Представление результатов	Графическое представление, например, кривые регистрации	Последовательность знаков
Способ работы	Параллельное выполнение всех операций (суммирование, умножение, вывод и сравнение функций)	Обработка вычислительных данных последовательно во времени (основные арифметические действия)
Точность	Ограниченная ($1-10^{-2}\%$), так как математические законы не вполне точно отображают физические	Теоретически неограниченная; практически точность лимитируется техническими трудностями
Применение	Для решения специальных проблем	Универсальное
Преимущества и недостатки	Наглядное представление информации, легкое распознавание функциональных зависимостей; удобство регистрации, дешевизна; малая точность, недостаточная емкость	Информация закодирована; высокая скорость и точность, значительный объем памяти; высокая стоимость
Примеры	Логарифмическая линейка, регистрирующие аналитические приборы	Настольные счетные машины, компьютеры

сигналы, которые могут быть представлены как знаки или как дискретные физические состояния.

Электронная обработка данных основана на программном управлении. По способу регистрации, обработки и представления данных различают аналоговые и цифровые ЭВМ (табл. 4.7).

Большинство регистрирующих аналитических приборов (спектрометры, полярографы, термовесы и т. д.) можно рассматривать как анализаторы с жестко присоединенной аналоговой ЭВМ. Однако вследствие универсальности все большее распространение получают аналитические приборы с выдачей цифровых данных. Как правило, вычислительная часть аналитического прибора выполняет функции отсчета, оценки и иногда дополнительно и некоторые регулирующие функции. Однако следует заметить, что по-

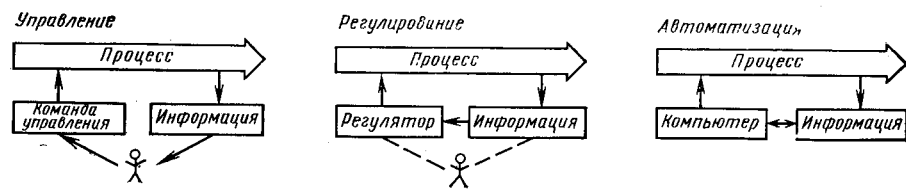


Рис. 4.23. Управление, регулирование и автоматизация процессов.

добные приборы никоим образом не удовлетворяют критериям автоматизации (хотя их нередко и называют «аналитическими автоматами»).

Проведение всякого процесса состоит из трех ступеней: *управления, регулирования и автоматизации* (рис. 4.23). Это относится не только к технологическим процессам с аналитическим контролем, но и к собственно аналитическому процессу.

При *управлении* аналитические или неаналитические данные (например, давление, температуру), характеризующие фактическое состояние какого-либо процесса, оператор сравнивает с заданными значениями и, если требуется, осуществляет операцию управления. В аналитике этому соответствует ручной анализ, который частично можно механизировать (например, обработка по схемам).

При *регулировании* информация подается непосредственно в регулируемую систему, которая без критического контроля превращает ее по заданной программе в приказы. При этом необходимо наблюдение со стороны оператора, который в случае необходимости может принимать решения. В аналитике соответственно есть полностью механизированные приборы, которые осуществляют оценку, корректировку и обработку данных по заданной программе, а также отчасти могут проводить периодическую самонастройку.

Под *автоматизацией* подразумевают проведение процессов с помощью *информационно замкнутых систем* [47]. Переработка информации происходит без вмешательства человека на основании внутренней сверки. Автоматы в состоянии выполнять функции контроля, регулирования и принятия решений. Так как ЭВМ не могут принимать решения самостоятельно, необходимо свести функцию принятия решения к целесообразным логическим операциям. Вопрос, нуждается ли данный процесс во вмешательстве и в каком направлении следует вести регулирование, может быть, например, сформулирован с помощью булевой алгебры:

$$(N \vee R) \wedge [N \vee (R_1 \vee R_2)] \quad (4.6)$$

где N — не регулировать; R — регулировать; R_1, R_2 — противоположные направления регулирования; \vee — логическое сложение («или»); \wedge — логическое умножение («и»).

Ответ на поставленный вопрос сводится таким образом к доступной компьютеру дуалистической форме решения. Решение $(N \vee R)$ реализуется на основании статистических параметров.

При автоматизации аналитического процесса критический контроль и вытекающие из него решения в период между отбором пробы и получением результата анализа принимает на себя вычислительное устройство. При этом важнейшими внутренними контрольными функциями оказываются: 1) распознавание и устранение систематических погрешностей путем самонастройки; 2) распознавание и устранение случайных погрешностей и элиминирование выпадающих данных измерения; 3) постоянный контроль функционирования всех частей системы.

В то время как автоматизация измерительного процесса обычно не представляет трудности, автоматизация отбора пробы, как правило, представляет собой серьезную проблему. Это касается не только твердых проб, но также жидкостей и газов, нередко содержащих переменные количества другой фазы [53]. Лишь для совершенно однородных смесей газов или паров автоматический отбор проб не представляет затруднений.

Литература для углубленного изучения: гл. 1 [17, 47]; гл. 4 [46—48, 51—55].

4.5.2. СХЕМЫ И ПРИНЦИПЫ ПРИМЕНЕНИЯ СИСТЕМ ЭВТ

Для аналоговых вычислительных машин трудно дать какой-либо общий принцип построения. Специальные электронные схемы, например, для интегрирования, умножения, сравнения, соединяют друг с другом таким образом, который определяется ходом решения конкретной проблемы.

Цифровые вычислительные устройства построены по схеме, показанной на рис. 4.24. Функциональные группы центрального и периферических блоков и их соединения образуют в целом аппаратное оборудование, так называемое Hardware (жесткое устройство). Если работоспособность обеспечивается программирующим устройством, так называемым Software (мягкое устройство). В крупных системах ЭВТ затраты на программирование значительны и иногда даже могут превосходить стоимость аппаратного оборудования (см. рис. 4.27).

Рутинные математические программы, например, для регрессионных расчетов или статистических оценок, как правило, поставляются фирмой, выпускающей ЭВМ, которая нередко составляет и специальные рабочие программы. Составление аналитической программы нередко требует привлечения аналитика для обеспечения доброкачественности программы и снижения затрат на ее составление; его участие необходимо особенно при разработке графиков работы (рис. 4.25).

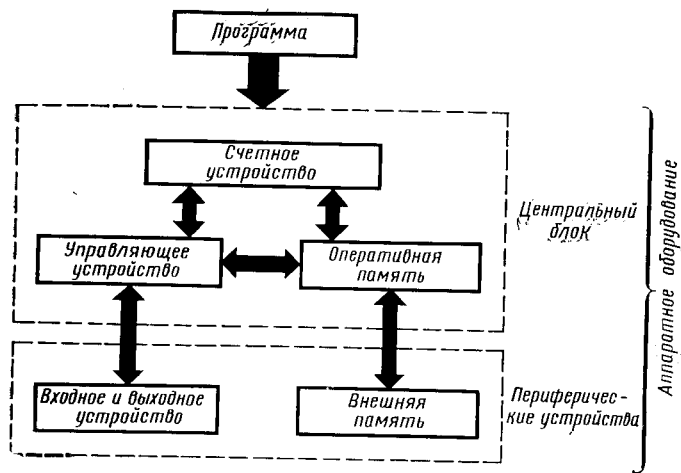


Рис. 4.24. Принцип цифрового счетного устройства.

Работоспособность вычислительного устройства определяется емкостью его запоминающего устройства (памяти), причем на основании двоичной системы она задается величиной К:

$$1\text{К (Килобайт)} \equiv 1024 \text{ байт } (2^{10} \text{ байт})$$

$$1 \text{ байт} = 8 \text{ бит } (2^3 \text{ бит})^*$$

Емкость компьютера по отношению к количеству поступающих данных определяет способ соединения аналитического прибора и вычислительного устройства. Способ анализа определяется величиной *потенциального количества информации* M_p (см. 1.4.2). Емкость машин должна существенно превышать M_p , так как часть ее связывается внутри машины (память, транслятор и т. д.).

В аналитике используются устройства с двумя различными системами соединения источника данных и ЭВМ — *автономной (off line)* и *связанной (on line)* (рис. 4.26). В автономной системе (называемой также *Batch Processing*, периодическим процессом) сбор и обработка данных разделены во времени и в пространстве. Преи-



Рис. 4.25. Схема программирования (транслятор — часть ЭВМ).

* Цифровые ЭВМ перерабатывают данные исключительно в двоичной системе; они, разумеется, могут кодироваться на основе разных принципов.

В отличие от единицы объема информации *бит* единица емкости памяти *байт* относится только к одному, постоянно повторяющемуся решению О или Л.

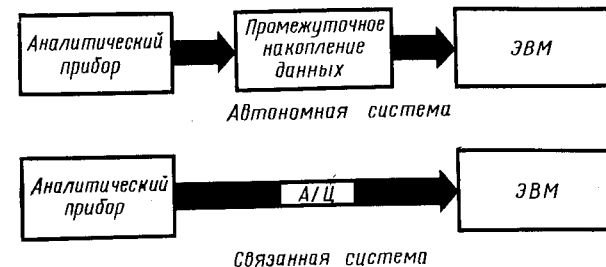


Рис. 4.26. Автономное и связанное соединение источника данных и ЭВМ (А/Ц — аналогово-цифровой преобразователь).

мущество заключается в возможности более рационального использования вычислительного устройства для других задач. В отличие от этого при связанной системе аналитический прибор и компьютер жестко связаны посредством аналогово-цифрового преобразователя.

Наряду с показанной на рис. 4.26 возможностью обработки в масштабе реального времени (*real time*) с использованием (мало-го) вычислительного устройства исключительно для решения какой-либо одной проблемы, возможен второй вариант, заключающийся в параллельном присоединении нескольких (одинаковых или различных) аналитических приборов к одному большому вычислительному устройству (рис. 4.27). При этом способе, носящем название *time sharing*, все источники данных соединены с ЭВМ во временной последовательности и притом с такой высокой частотой ($10-10^{-3}$ с), что для каждого участника системы создается условие, будто он один и притом непрерывно связан с компьютером.

Как автономный, так и связанный способы обработки данных имеют свои преимущества и недостатки. Преимущества обоих способов объединяются в так называемой *сателлитной системе* ЭВМ (рис. 4.28). Она основана на иерархическом подразделении компьютеров на большие, средние и малые.

Каждый аналитический прибор или каждая группа одинаковых приборов соединены зависимым образом со своим собственным компьюте-

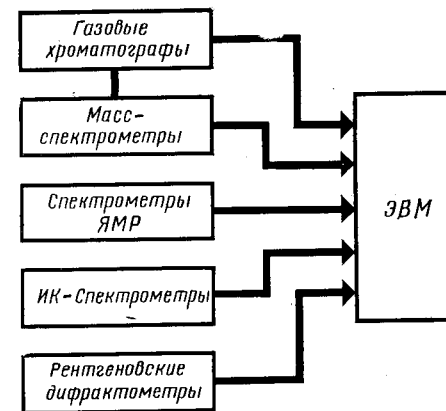


Рис. 4.27. Пример обработки данных в связанной системе при режиме разделенного времени.

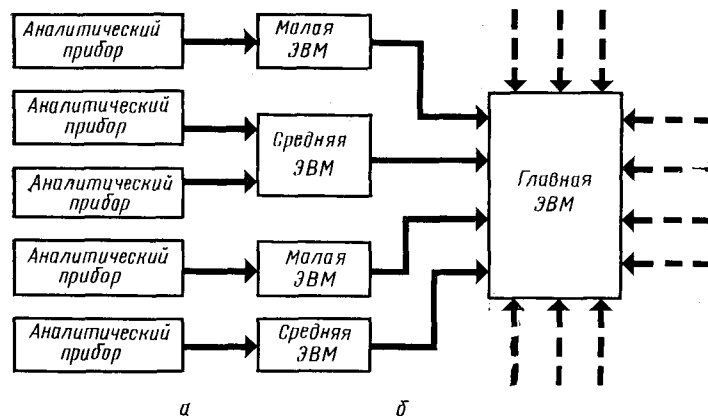


Рис. 4.28. Система сателлитных ЭВМ.

ром, ограниченная емкость которого достаточна для управления прибором и при необходимости также для отбора данных и простейших оценок. Более сложные и трудоемкие расчеты, промежуточные запоминания и другие операции падают на центральное вычислительное устройство, причем возможно устанавливать приоритет той или иной системы.

Следует кратко упомянуть также прибор для превращения аналоговых сигналов в цифровые данные, необходимый при всех прямых соединениях аналитических приборов с вычислительными устройствами. Преобразование двухмерной аналитической информации из непрерывных величин в цифровые данные производится путем следующих одновременно протекающих операций (рис. 4.29):

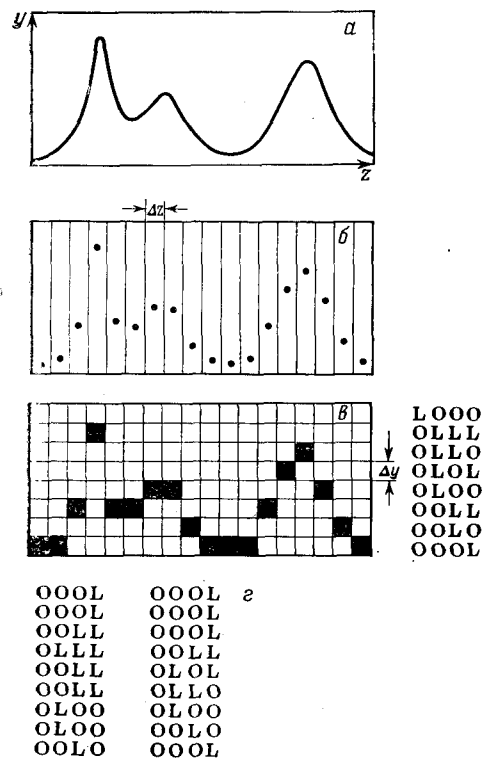


Рис. 4.29. Схема аналогово-цифрового преобразования:

a — аналоговое представление сигнальной функции $y=f(z)$; б — разбиение оси абсцисс на равные отрезки, соответствующие минимальному пределу разрешения Δz ; в — дискретизация амплитуд и кодирование в двоичной форме; г — цифровое выражение сигнальной функции в двоичном представлении.

1) дискретизация оси абсцисс с высоким разрешением по числовому принципу с помощью датчика тактовых импульсов или по периодам нормальной частоты (рис. 4.29б);

2) дискретизация оси ординат, причем измеряемые величины, например, напряжения, уравнивают с дискретными ступенями какого-либо сравнительного напряжения до совпадения; компенсирующее напряжение дает цифровое значение (рис. 4.29в).

Условием того, чтобы при аналогово-цифровом преобразовании не происходили потери информации, является достаточно тонкое разбиение осей y и z . Определяющими величинами здесь служат аналитическая разрешающая способность ($\rightarrow \Delta z$) и воспроизводимость измеряемых значений ($\rightarrow \Delta y$).

В пределе двоичное представление (рис. 4.29г) содержит всю информацию аналоговой сигнальной функции, и все, что по видимости показывают сверх того подробности кривой, является несущественным.

Литература для углубленного изучения: гл. 1 [34]; гл. 4 [56—59].

4.5.3. ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭВТ В АНАЛИТИКЕ

Главной целью применения ЭВМ и автоматизации в аналитике является повышение объема информации при одновременном сокращении продолжительности анализа. Существенно при этом повысить аналитическую разрешающую способность и точность, понизить избыточность данных измерения, но главным образом обеспечить правильность результатов анализа применением более точных и нередко поэтому более сложных функций для оценки и для устранения искажающих влияний расчетным путем. С помощью кратко описываемых ниже методов, требующих очень сложных расчетов и обязательного поэтому применения ЭВМ, удастся резко улучшить эффективность аналитических методов.

Аппроксимация эмпирических сигнальных функций

Спектроскопические, газохроматографические и другие сигналы приближенно могут быть изображены гауссовой или лоренцевой функцией или комбинацией обеих. После выбора наиболее подходящей для передачи формы линии параметры приближенной функции рассчитывают методом наименьших квадратов путем постепенных приближений. Сигналы, не имеющие колоколообразной формы, могут также приближенно изображаться полиномами n -ой степени.

Особое значение имеет при этом преобразование Фурье. Любая сигнальная функция может быть приближенно изображена конечным рядом Фурье

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} (a_n \cos n \cdot z + b_n \sin n \cdot z) \quad (4.7)$$

причем точность приближения определяется значением n .

Фурье-спектроскопические методы в качестве результатов измерения дают функции Фурье, из которых может быть рассчитан собственно спектр (см. 3.4.3.1.2). Необходимый для таких обратных преобразований Фурье объем вычислений не позволяет обойтись без вычислительной техники.

Это же справедливо и для указанных выше приближений, значение которых заключается не только в математическом описании сигнальной функции, но и в том, что они являются основой для прочих общих методов оценки и обработки данных.

Улучшение разрешения спектров расчетными методами

Аналитическая разрешающая способность (см. 1.4.2) в значительной степени зависит от используемого аналитического прибора. Ее, однако, можно в известных границах увеличить чисто математическим путем, например, если надежно определить положение максимумов сигнала. После приближенного выражения сигнала подходящей функцией берут ее производные от первой до четвертой (рис. 4.30), из которых нечетные, вследствие того, что они проходят через нулевое значение, оказываются особенно удобными для точного определения положения сигнала. Первая производная $f'(z)$ нередко берется уже в приборе с помощью аналоговой техники (например, в ЯМР- или ЭПР-спектроскопии).

Гораздо точнее, разумеется, оказывается четвертая производная, вследствие ее большей крутизны. Одновременно должны выполняться условия $f(z) > 0$; $f'(z) = 0$; $f''(z) < 0$; $f'''(z) = 0$ и $f^{(4)}(z) > 0$.

Другой способ заключается в использовании интеграла свертки $F(z)$ приближенной функции $f(z)$ с соответствующей другой функцией $g(z)$,

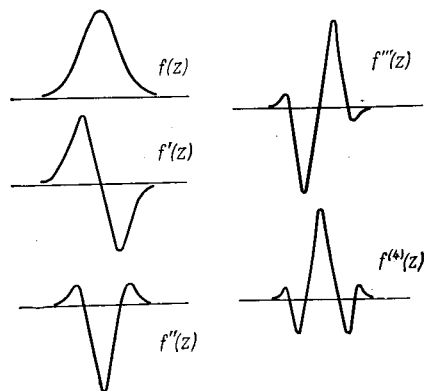


Рис. 4.30. Производные гауссовой функции.

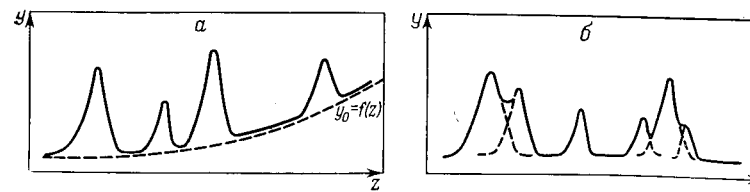


Рис. 4.31. Сдвиг основной линии (а) и перекрытие сигналов (б).

которая может быть, например, четной производной высшего порядка $f^{(2n)}(z)$:

$$F(z) = f(z) * g(z) = \int f(z - z') g(z') dz' \quad (4.8)$$

Из сверток максимумы сигналов также можно определить точнее, нежели по самой функции, причем даже в тех случаях, когда они в спектре выражены лишь в виде слабых пиков.

Однако следует заметить, что достигнутое таким путем улучшение разрешения, как правило, сопровождается ухудшением соотношения сигнал — шум.

Улучшение соотношения сигнал — шум (S/N)

Из многочисленных способов улучшения отношения S/N в аналитике особое значение приобрели следующие: 1) расчетное *сглаживание кривых* и 2) *накопление данных измерения*.

Оба способа требуют работы по схеме «on line».

Условием сглаживания является аппроксимация экспериментальной кривой с помощью полиномов. После этого измеренные значения можно выравнивать в отдельных точках с помощью равноотстоящих точек измерения. По рутинной программе сглаживание выполняется очень быстро.

При накоплении данных измерения последние повторяют n раз в отдельных точках сигнальной функции с постоянным усреднением. При этом отношение сигнал — шум улучшается в \sqrt{n} раз. Условием является точная воспроизводимость изменений абсциссы.

Коррекция данных измерения

Вследствие некоторых чисто инструментальных неполадок может наблюдаться искажение сигналов как по положению относительно оси абсцисс, так и по интенсивности. Избежать таких систематических ошибок при помощи градуирования удается лишь частично.

Наиболее часто встречающаяся коррекция касается *сдвига (дрейфа) основных линий* и взаимного *перекрытия* плохо разрешенных спектральных линий или хроматографических пиков (рис. 4.31).

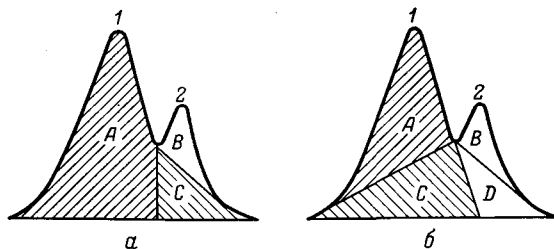


Рис. 4.32. Способы коррекции площади сигналов $F_1 = A + C$:
 а — способ касательной; б — способ пропорционального деления площадей ($C : D = A : B$).

В отличие от нормального уровня помех (шума) здесь происходит дрейф базисных точек y_0 (холостых значений) на непериодическую непрерывную функцию $y_0 = f(z)$. Это иногда можно скорректировать при помощи касательных к соседним минимумам (см. рис. 4.31б), причем должно быть известно, что они относятся к базисным точкам, а не к точкам перекрывания.

Для корректировки площадей перекрывающихся сигналов в некоторых спектральных методах анализа или для газовой хроматографии существует способ стандартных приближений, два варианта которого показаны на рис. 4.32. Более точное разделение сигналов возможно на основе двух сдвинутых друг относительно друга аппроксимационных функций.

Нередко на сигнальную функцию накладываются систематические помехи, имеющие инструментальные причины. Их обозначают общим названием «инструментальная функция». В спектральных приборах роль помех играют паразитные излучения, обусловленные механизмом возбуждения, поглощение в оптической части прибора и некоторые особенности принимающей системы.

Регистрируемая сигнальная функция $F(z)$ представляет собой интеграл свертки истинной сигнальной функции $f(z)$ и инструментальной функции $a(z)$:

$$F(z) = f(z) * a(z) = \int f(z - z') a(z') dz' \quad (4.9)$$

Для преобразования Фурье соответствующей функции имеем:

$$\Phi(x) = \varphi(x) \cdot \alpha(x) \quad (4.10)$$

Отсюда истинная сигнальная функция может быть получена обратным преобразованием Фурье [«развертывание $F(z)$ »].

Уплотнение данных измерения

Каждая сигнальная функция содержит значительную часть избыточной информации, которую можно уменьшить определенными методами с помощью компьютеров. Не содержащая избытка полезная информация выражается коэффициентами $a_1, \dots, a_n, b_1, \dots, b_n$

соответствующего преобразования Фурье по уравнению (4.7). На практике, однако, большей частью уплотнение данных измерения не доводят до этой нижней границы. Это касается, главным образом, определения существенных параметров ключевых сигналов, как, например, экстремальных значений, площадей сигналов, их высот, центров тяжести и моментов или расстояний между сигналами.

Функциональная и статистическая обработка

При определении количеств составных частей, если аналитические функции не являются простыми, однозначными математическими выражениями (см. 1.3.4.1), градуировочные кривые, как правило, обрабатываются «вручную». При обработке данных на цифровых ЭВМ, напротив, в основу кладется математико-аналитическая форма аналитической функции.

При этом такую математическую зависимость устанавливают сначала из калибровочных измерений регрессией с помощью гауссова способа наименьших квадратов. Регрессионные уравнения запоминаются компьютером и на их основе затем производятся расчеты. Для выполняемых одновременно статистических оценок (расчет средних значений, стандартных погрешностей и доверительных интервалов, а также при испытании на значимость (см. 1.3.4.3) существуют рутинные программы, часто прикладываемые к программирующим устройствам изготовителями компьютеров.

Эвристическая оценка

В аналитике нередко пользуются такими принципами измерения, которые в соединении с известными объектами исследования представляют собой так называемые «плохо организованные системы» [49]. В этом случае невозможно вывести какие-либо однозначные математические аналитические функции, и остается лишь интерпретировать эмпирические данные с помощью эвристических правил. Известный пример этого представляет масс-спектропия органических соединений (см. 3.4.3.4).

И в этом случае возможна обработка с помощью вычислительных устройств, если в основу кладется система программ, пользующаяся не математическими (арифметическими), а лишь логическими операциями и сравнением. В таком случае часто говорят о самообучающихся автоматах и программах [50], так как (в частности — в масс-спектропии) на первом этапе работы, *фазе самообучения* или *тренировки*, оценивают множество спектров известных соединений и внутренне устанавливают связи между спектрами и аналитической информацией (например, брутто-формулой). Такие связи покоятся не на теоретических основаниях, а преимущественно на опыте и эмпирических правилах.

В последующей *рабочей фазе* компьютер или программа может затем из спектров неизвестных соединений вывести брутто- или даже структурную формулу с достоверностью, равной 98% [54, 75].

Описанные общие методы в первую очередь относятся к этапу оценки аналитических измерений. Однако они играют известную роль в *оптимизации* самого измерительного процесса, особенно при *многофакторном планировании эксперимента*. Этим способом, например, определяют оптимальные условия возбуждения и съемки в спектроскопических методах анализа [81].

Помимо уже упомянутого повышения количества информации и производительности, существенный аспект применения ЭВМ в аналитике заключается в разгрузке аналитика от рутинного ручного и умственного труда. При автоматизации аналитического процесса руководящая и регулирующая роль человека отпадает.

Наиболее важными в настоящее время областями применения компьютеров в аналитике являются *хроматография*, особенно *газовая* [61, 62], *масс-спектропия* [63, 64], причем *сочетание* обоих этих принципов анализа при потоке информации порядка 10^6 бит/с вообще возможно и целесообразно только при применении вычислительной техники [65, 66]. Это же относится и к установлению полного строения сложных природных соединений при помощи *рентгеновской* и *электронной дифракции* — здесь огромное количество данных измерения требует применения ЭВМ (гл. 3 [156]).

Важными областями применения ЭВМ являются также *эмиссионный спектральный анализ* [67, 68], *рентгеновская* и *электронная спектропия* [69], *ИК-спектропия* [71, 72], *ЯМР-спектропия* [70] (в двух последних главным образом *методы Фурье*), а также все прочие спектроскопические методы. Применение ЭВМ распространяется и на *аналитику процессов*, *сложные аналитические приборы* и *рутинные исследования* в лаборатории. В последнее время была сделана попытка, помимо всех названных методов, сделать доступными для автоматизации и применения ЭВМ вообще все методы анализа. Это касалось даже таких методов, которые казались заведомо трудно поддающимися автоматизации, например, гравиметрия, титриметрия и полярография [73, 74].

Литература для углубленного изучения: гл. 1 [47]; гл. 4 [52, 57, 59, 60].

4.6. ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНАЛИЗОВ

Бурные успехи в разработке и конструировании аналитических приборов приводят к созданию новых, все более эффективных, но, как правило, и более дорогих приборов. Поэтому в каждом отдельном случае требуется объективное сопоставление затрат и выгод использования таких приборов. Подобные расчеты необходимо выполнять и при организации аналитических лабораторий,

включая определение затрат на техническое оснащение, установки кондиционирования воздуха, воздушные фильтры, системы шлюзов и т. д., вспомогательные аналитические средства и материалы, а также на разработку целесообразной системы документации. Наконец, важно правильно оценить оптимальную численность требуемого высококвалифицированного персонала, и, следовательно, затраты на живой труд.

Все эти затраты образуют *стоимость анализа* K_A , которая, чтобы не слишком удорожать общую стоимость продукта, должна быть

$$K_A \leq K_F \quad (4.11)$$

где K_F — расходы, вызванные рекламациями, дополнительной обработкой, отбраковкой и т. д. из-за несвоевременного обнаружения бракованной продукции.

Повышение стоимости анализа должно компенсироваться уменьшением продолжительности анализа и, таким образом, сокращением времени на изготовление продукта (*экономия времени*).

Решение об аналитическом оснащении, особенно о дорогостоящих приборах, необходимо принимать, исходя из долгосрочной постановки задачи. Существенную роль играют планово-экономические соотношения *трудоемкости*, выраженной в единицах полной занятости, *продолжительности анализа* и *стоимости анализа* (гл. 1 [3]).

Трудоемкость для каждого уровня квалификации персонала лаборатории является планируемой величиной. Продолжительность анализа связана с конкретными сроками выполнения определенных задач, а при серийных анализах — с числом производимых определений.

Стоимость анализа складывается из затрат на прошлый (овеществленный) труд (приборы, материалы и др.) и затрат на «живой» труд. При этом обычно затраты на прошлый труд растут в большей степени, чем затраты на живой труд. Соотношения этих затрат характеризуют степень использования инструментальных методов.

Затраты на приборы, как правило, сокращают продолжительность анализов, уменьшают трудовые затраты и увеличивают количество получаемой информации. Эти затраты создают условия для лучшего разрешения задач, стоящих перед аналитиком, и большего влияния на качество продукции, так как аналитик с помощью измерительной, управляющей и регулирующей систем непосредственно воздействует на процесс производства. Действующие факторы и структура затрат показаны на рис. 4.33.

Существенную роль играют экономические последствия неизбежных случайных аналитических ошибок (см. 1.3.4.3). Качество изделий оценивается статистическими критериями. Производитель и потребитель заключают соглашение на основе государственных

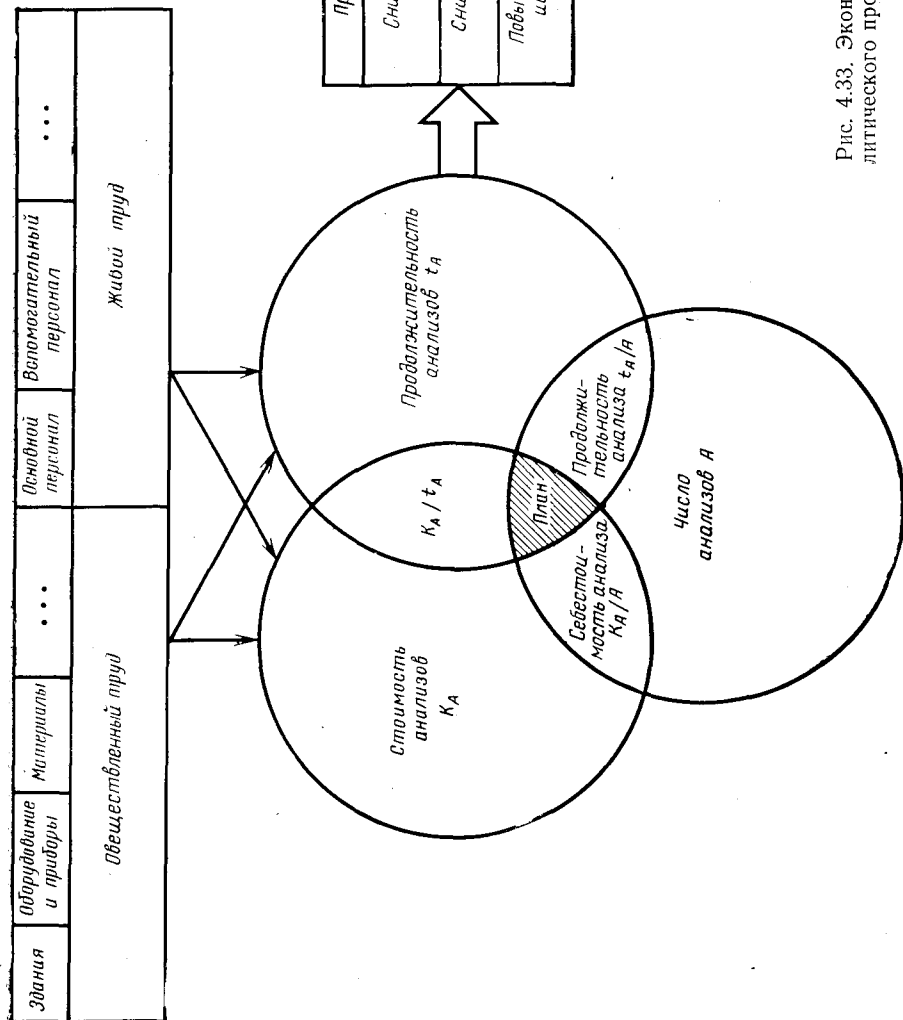


Рис. 4.33. Экономический баланс аналитического процесса.

стандартов. Вследствие разброса результатов анализа производитель подвергается риску, что из-за случайно заниженного результата какой-либо продукт будет возвращен или уценен, хотя он полностью отвечает нормам — *ошибка I рода (риск производителя)*. Вместе с тем потребитель на основании случайно завышенного результата анализа подвергается риску принять продукт или признать правильной оценку качества, хотя продукт и не отвечает нормам — *ошибка II рода (риск потребителя)*.

Требование учета ошибки I рода с вероятностью ошибки α и ошибки II рода с вероятностью ошибки β , а также выбор обеих вероятностей зависят от *последствий*, которые влечет за собой неверное истолкование аналитической информации. Это можно учесть, задавая значение *среднего риска R* (относительно обоих ошибочных решений) (гл. 1 [32]):

$$R = \xi \alpha Z_{\bar{w}} + (1 - \xi) \beta Z_{\bar{w}'} \quad (4.12)$$

где ξ — априорная вероятность для $w = \bar{w}$; $(1 - \xi)$ — то же для $w = \bar{w}'$; $Z_{\bar{w}}$, $Z_{\bar{w}'}$ — размер взыскания при ошибочных решениях.

Экономические последствия такого толкования определяют требования, которые следует предъявлять аналитике при контроле продукции. Для этой цели введено понятие *предельного различия*, устанавливающее наименьшее отклонение, которое может быть обнаружено для некоторого данного, измеренного с заданной статистической достоверностью значения при помощи данного способа анализа со средним отклонением s (рис. 4.34) [79]. Для появления ошибок II рода предложено значение вероятности $\beta = 0,1$ [78], для ошибок I рода — критерий 3σ . Предельное различие выражается следующим образом:

$$U = |\bar{w} - \bar{w}'| = \pm \frac{t(1 - \frac{\alpha}{2}, f) + t(1 - \beta, f)}{\sqrt{n_j}} s \quad (4.13)$$

Из сказанного ясна ответственность аналитика за результаты его анализа и их истолкование. Поэтому при решениях о наложе-

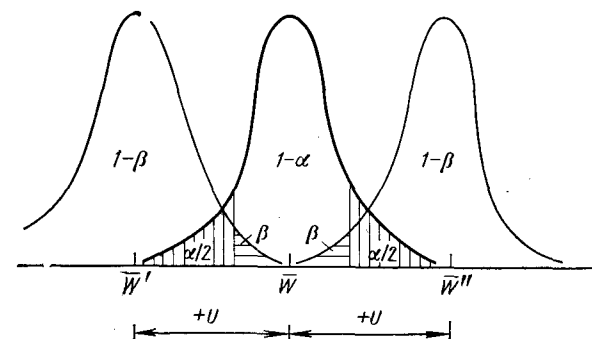


Рис. 4.34. К определению понятия предельного различия [78].

ний санкций истолкование результатов анализа не может осуществляться без участия аналитика.

С еще более строгой меркой следует подходить к случаям, влекущим за собой юридические последствия или требующим ответственного медицинского решения. Нередко от результатов анализа при судебной экспертизе или при медицинском лабораторном исследовании зависит человеческая жизнь.

Подобные же соображения об ответственной роли аналитики относятся и к области научных задач, например, при фундаментальных исследованиях. Поэтому при производстве некоторых специальных видов продукции, например, особо чистых веществ для элементов электронных схем, магнитных материалов при сверхпроводниках, стоимость анализа может оказаться существенной составной частью общей стоимости.

В общем случае, однако, цель аналитика должна заключаться в том, чтобы *необходимую* для решения какой-либо данной проблемы информацию (см. 1.4.3) получать с наименьшими затратами. Поэтому аналитик должен обязательно входить в производственный или исследовательский коллектив, так как именно он в состоянии квалифицированно судить о целесообразности *аналитического* исследования, учитывая общую постановку проблемы, и оценить требуемые издержки.

В связи с все возрастающей специализацией в аналитике выпускается три типа приборов [80]: 1) *приборы для анализа процессов* — специально оптимизированные для решения некоторой проблемы приборы для контроля, управления или автоматизации; 2) *приборы рутинного контроля* для заводских лабораторий, в рентабельном использовании которых особую роль играют экономические соображения; 3) *приборы высшего класса* для различных методов анализа, нередко работающие на пределе возможностей метода и находящие применение преимущественно в фундаментальных аналитических исследованиях — методических и проблемных.

В отличие от приборов производственного контроля рентабельное использование приборов последней группы далеко не всегда возможно. Разумеется, и здесь, особенно вследствие высокой стоимости этих приборов, нужно стремиться к наиболее экономичному использованию, путем, например, *кооперации* между различными институтами вплоть до международного сотрудничества и разделения труда.

Целесообразным представляется создание специальных *аналитических центров*, ориентированных на определенные области проблем аналитики и постоянно пополняющих и совершенствующих свое инструментальное оснащение.

Вряд ли имеет смысл, главным образом, с экономической точки зрения, использовать имеющееся оборудование и применять разработанные методы со значительными издержками для решения таких проблем, которые могут быть решены другими институтами

при помощи других принципов анализа и в более благоприятных условиях. Однако, высокая степень специализации большинства аналитиков нередко оказывается препятствием для обращения их к другим методам. Хотя совершенно очевидно, что знание принципов анализа и тех задач, которые можно решать с их помощью, имеют особое значение и для всех аналитиков-методистов, и для проблемных аналитиков. Только достаточно широкие знания методов анализа могут помочь определить целесообразные пределы данных разработок, наметить оптимальный подбор принципов анализа и, если потребуется, подыскать партнеров для сотрудничества.

Проблемная ориентация к тому же создает основу для экономического и отвечающего запросам методического исследования и разработки приборов для аналитики.

Литература для углубленного изучения: [76, 77].

ЛИТЕРАТУРА

1. Danzer K. — Zur historischen Entwicklung der Emissionsspektalanalyse. NTM, Schr. — R. Gesch. Naturwiss. Techn. Medizin 6 (1969) 2, 13; 7 (1970) 1, 33.
2. Beaman D. R., Isasi J. A. — Electron Beam Microanalysis. ASTM Spec. Techn. Publ. 506. Philadelphia 1972.
3. Ullrich H.-J. — Quantitative Analyse kleinster Mengen und Bereiche (Vergleichende Untersuchungen über physikalische Mikroanalysenmethoden). Tagungsvortr. Röntgenspektrometrie und ihre Bedeutung als Analysenmethode, Berlin 1969, S. 227.
4. Henry W. M., Blosser E. R. — Brief Survey of Various Analytical Techniques Used for Metals and Alloys, in: Modern Analytical Techniques for Metals and Alloys, Pt. 1, Ed. R. F. Bunshak. New York, London, Sydney, Toronto 1970, S. 1.
5. Materials Advisory Board Report MAB 229 — M: Characterisation of Materials. Nat. Acad. Sci. March. 1967.
6. Kienitz H. — Überblick über die Analyse anorganischer und organischer Substanzen mit chemischen und physikalischen Methoden, in [1.24] 1.
7. Алимарин П. И., Петрикова М. Н. — Качественный и количественный ультрамикрохимический анализ. М., Химия, 1974.
8. Malissa H. — Zur Festlegung der absoluten Grenzbereiche der Mikrochemie. Mikrochim. Acta, 1972, 596.
9. Than E., König H. — Studien zur Analytik dünner Schichten. Wiss. Z. Techn. Hochsch. Karl — Marx — Stadt 14 (1972) 603.
10. Feigl F. — Tüpfelanalyse, 2 Bde. Frankfurt/M. 1960.
11. Golling E. — Über das halbquantitative Analysenverfahren nach Harvey. Mikrochim. Acta, 1955, 305.
12. Danzer K., Than E., König H. — Emissionsspektrographische Bestimmung von Schwermetallspuren in dünnen Schichten. Tagungsvortr. Spektralanalyse mineralischer Rohstoffe und technischer Produkte, Halle, 1974.
13. Hintenberger H. — Massenspektroskopische Spurenanalyse in Festkörpern. Reinststoffprobleme II: Reinststoffanalytik, 2. Internat. Sympos. Reinststoffe Wiss. Techn., Dresden, 1965. Berlin, 1966, S. 337.
14. Charlot G. — Qualitative Schnellanalyse der Kationen und Anionen. Berlin, 1969.
15. Campbell A. D. — Organic Microanalysis, in: T. S. West (Ed.) Analytical Chemistry, Pt. 2. MTP Internat. Rev. Sci., Phys. Chem. 1, Vol. 13, London, Baltimore, S. 1.
16. Veibel S. — Analytik organischer Verbindungen. Berlin, 1960.

17. Feigl F. — Tüpfel- und Farbreaktionen als mikrochemische Arbeitsmethoden. Mikrochem. 1 (1923) 4.
18. Hahn F. L. — Zur Kennzeichnung der Empfindlichkeit analytischer Reaktionen. Mikrochem., verein. Mikrochim. Acta, 38 (1951) 26.
19. Helbig W. — Stand und Tendenzen ultramikroanalytischer Arbeitsverfahren unter besonderer Berücksichtigung elektrochemischer Methoden. Chem. Techn. 18 (1966) 344.
20. Concordia Elektrizitäts — AG Dortmund: Reine Räume für Industrie und Medizin; Reine Werkbank. CEAG — Druckschrift 012—18; 200—17 (zit. nach [1.29]).
21. Bock R. — Spurenanalyse, Chem. Lab. Betr. 17 (1966) 241, 299.
22. Specker H. — Neue Möglichkeiten der Spurenanalyse. Chem. Lab. Betr. 22 (1971) 433.
23. Tschöpel P. — Probleme und Methoden der mikroanalytischen Elementbestimmung. Chem. Lab. Betr. 23 (1972) 433, 492, 545.
24. Tölg G., Lorenz I. — Mikroanalyse. Fortschr. chem. Forschung 11/4. Berlin, Heidelberg, New York 1969.
25. Tölg G. — Chemische Elementaranalyse mit kleinsten Proben. Weinheim/Bergstr. 1968.
26. Коренман И. М. Введение в количественный ультрамикрoанализ. М., Госхимиздат, 1963.
27. Hecht F., Zacherl M. K. (Hrsg.) — Handbuch der mikrochemischen Methoden, 4 Bde., Wien, New York 1954 bis 1966.
28. Flaschka H. — Anorganische Mikroanalyse. Pure appl. Chem. 26 (1971) 1.
29. Ullrich H.-J. — Spezielle physikalische Meßmethoden zur Homogenitätsuntersuchung in Mikrobereichen. Reinstoffe Wiss. Techn. Symposiumsber. Dresden, 1970. Berlin, 1972, S. 883.
30. Kaplick K., Lorenz G. — Experimentelle Verfahren zur Prozeßanalyse. Leipzig, 1974.
31. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 2/II: Betriebsüberwachung. München, Berlin, Wien, 1968.
32. Herrmann G. — Die kontinuierlich laufende Titration als Meßverfahren für die Regelung von chemischen Größen. Metalloberfl. Angew. Elektrochem. 26 (1972) 334.
33. Voelter W., Breitmaier E., Breitmaier G., Gupta D., Haas G., König W. A. — Strukturaufklärung von Naturstoffen durch synoptische Auswertung verschiedener spektroskopischer Daten. Chemiker — Ztg. 97 (1973) 239.
34. Kresze G. — Spektroskopische Verfahren zur Konstitutionsermittlung. Z. analyt. Chem. 105 (1964) 165.
35. Simon W. — Instrumentalanalyse organischer Verbindungen. Chem. Lab. Betr. 17 (1966) 385.
36. Autorenkollektiv: Strukturaufklärung — Spektroskopie und Röntgenbeugung. Lehrwerk Chemie für Universitäten und Hochschulen, Lehrbuch 3 und Arbeitsbuch 3. Leipzig 1973.
37. Schumann H. — Metallographie. Leipzig 1969.
38. Smallmann R. E., Ashbee K. H. G. — Modern Metallography. Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, 1970.
39. Bunge H. J. — Augenblicklicher Stand und Entwicklungstendenzen auf dem Texturgebiet. Kristall u. Techn. 6 (1971) 325.
40. Koch W. — Konstitutionsanalyse von Legierungen. Z. analyt. Chem. 192 (1963) 202.
41. Koch W. — Metallkundliche Analyse. Zusammensetzung, Struktur und Habitus der Phasen in heterogenen Legierungen. Weinheim/Bergstr., 1965.
42. Hanack M. — Konformationsanalyse. Chem. Lab. Betr. 21 (1970) 289.
43. Schneider C. — Die Messung schneller Reaktionen in Lösung. Chem. Lab. Betr. 21 (1970) 245.
44. Teuchner K., Becker W., Dähne S. — Ultrakurzzeit — Elektronenspektroskopie. Wiss. Fortschr. 25 (1975) 497.
45. Paul H. — Ultrakurze Lichtimpulse. Wiss. Fortschr. 22 (1972) 10.
46. Weise A., Schäfer W., Walther R. — Elektronische Datenverarbeitung in der Chemie. Z. Chem. 11 (1971) 123.
47. Begriffe und Definitionen zur Automation in und mit der analytischen Chemie. Z. analyt. Chem. 237 (1968) 81.
48. Berghoff W., Fisher K., Junghans D., Zschintzsch M. — Automatisierung und Prozeßrechner. Eine Einführung. Leipzig, 1974.
49. Nalimov V. V. — Einfluß der mathematischen Statistik und der Kybernetik auf die Methodologie wissenschaftlicher Untersuchungen. Reinstoffe Wiss. Techn., Symposiumsber. Dresden, 1970. Berlin, 1972, S. 47.
50. Aleksander I. — Computers Get More Like Human Brains. Elektron. Datenverarb. 1970, 267.
51. Malissa H., u.a. — Automation in der analytischen Chemie und mit der analytischen Chemie. Z. analyt. Chem. 222 (1966) 100; 238 (1968) 81; 247 (1969) 1; 256 (1971) 7.
52. Kienitz H., Kaiser R. — Datenverarbeitung in der analytischen Chemie. Z. analyt. Chem. 237 (1968) 241.
53. Kienitz H., Kaiser R. — Automation und Analytik in der chemischen Industrie. Z. analyt. Chem. 222 (1966) 119.
54. Seifert G. — Der Einsatz von Elektronenrechnern in der Analysenmeßtechnik. Wiss. Fortschr. 23 (1973) 338, 420.
55. Kaiser R. — Optimierung des Informationsflusses aus automatischen Analysensystemen. Chem. — Ing. — Techn. 42 (1970) 872.
56. Gundelach V. G. — Stand und Entwicklungstendenzen der Automatisierung analytischer Messungen. Meßtechn. 79 (1971) 254.
57. Wehling I. — Automation im Laboratorium. Einsatz eines Prozeßrechners für Meßdatenerfassung und —verarbeitung im Forschungs — und Routinelabor. Chem. Ind. 22 (1970) 308.
58. Schlier C. — Kriterien für die Anwendung der Rechnersteuerung von Großmeßgeräten. Chem. — Ing. — Techn. 42 (1970) 867.
59. Günzler H. — Möglichkeiten des Einsatzes von EDV — Anlagen in der Instrumentellen Analytik. Z. analyt. Chem. 256 (1971) 14.
60. Huber J. F. K., Smit H. C. — Informationsfluß und automatische Datenverarbeitung in der Chromatographie. Z. analyt. Chem. 245 (1969) 84.
61. Wehling I. — Die Kontrolle von Gas — Chromatographen als ein Teil der Laboratoriumsautomation mit einem hierarchischen Rechnersystem. Chromatographia 5 (1972) 197.
62. Schomburg G., Weeke F., Weimann B., Ziegler E. — Datenverarbeitung in der Gaschromatographie. Angew. Chem. 84 (1972) 390.
63. Kögler W. — Automatisierung in der Massenspektrometrie. GIT — Fachz. Lab. 14 (1970) 6.
64. Henneberg D. e. a. — Massenspektrometrische Analyse organisch-chemischer Verbindungen mit Hilfe eines Computersystems. Angew. Chem. 84 (1972) 381.
65. Frazer J. W., Carlson L. R., Krey A. M., Bertoglio M. R., Perone S. P. — Direkte Datenverarbeitung. Anwendung bei der Massenspektrometrie und Gas — Chromatographie. Analytic. Chem. 43 (1971) 1479.
66. Schuy K. D., Hunnemann D. H. — Kombinierte Gas — Chromatographie/Massenspektrometrie. Grundlagen des Verfahrens und Bedeutung der Kopplung in der Chemie. Chemiker — Ztg. 95 (1971) 633.
67. Tunnicliff D. D., Weaver J. R. — Automatic Data Processing. Interpreting and Reporting of Results of Emission Spectrographic Analysis. Analytic. Chem. 36 (1964) 2318.
68. Koch K. H., Ohls K., Becker G. — Die Anpassung der emissionspektrographischen Stahlanalyse an einen schnellen Datenfluß. Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970) 25.
69. Klopfenstein C. E. — A Planned Data System. Internat. Lab. 1973, March/April, 35.
70. Hoffmann E. G., Stempfle W., Schroth G., Weimann B. — Die Anwendung einer Rechenanlage in der Praxis der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie. Angew. Chem. 84 (1972) 400.
71. Scherer J. R., Kint S. — On — line Acquisition of Data from Raman and Infrared Spectrometers with a Time — sharing Computer. Appl. Optics. 9 (1970) 1615.

72. *Sebesta R. W., Johnson jun., G. G.* — New Computerized Infrared Substance Identification System. *Analytic. Chem.* 44 (1972) 260.
73. *Perrin D. D.* — Some Applications of a Small Computer in Analytical Chemistry. *Chem. analit. (Warschau)* 17 (1972) 937.
74. *Gottschalk G.* — Elektronisches Rechnen in der analytischen Chemie. Algol — Programm für die Auswertung von Modellanalysen. *Talanta* 14 (1967) 61.
75. *Jurs P. C., Kowalski B. R., Isenhour T. I., u.a.* — Computerized Learning Machines Applied to Chemical Problems. *Analytic. Chem.* 41 (1969) 21, 690, 695.
76. *Scharrnbeck C.* — Ökonomisches Modell der Analytik. *Chem. Techn.* 22 (1970) 166.
77. *Leithe W.* — Die chemische Analyse als Brücke zwischen Chemiker und Kaufmann. *Österr. Chemiker — Ztg.* 61 (1960) 289.
78. *Plesch R.* — Die statistischen Kenngrößen der Additionsmethode in der Röntgen — Fluoreszenzanalyse. *Z. analyt. Chem.* 261 (1972) 97.
79. *Weise L.* — Statistische Auswertung von Kernstrahlungsmessungen. München, Wien, 1971.
80. *Kriegsmann H.* — Entwicklungstendenzen der physikalischen Analysenmeßtechnik. Vortr. Jahreshaupttagung Physikal. Ges. DDR 1974.
81. *Arpadjan S., Doerffel K., Holland-Letz K., Much H., Pannach M.* — Statistische Optimierung analytisch-chemischer Aufgabenstellungen. *Z. analyt. Chem.* 270 (1974) 257.

К. ДАНЦЕР
Э. ТАН
Д. МОЛЬХ

Аналитика Систематический обзор

Редакторы *Г. И. Белан, Г. Н. Гостеева*
Художник *А. А. Акимов*
Художественный редактор *Н. М. Биксентеев*
Технический редактор *В. В. Лебедева*
Корректоры *Г. Г. Зеликовская, М. А. Ивлиева*

ИБ № 999

Сдано в наб. 16.12.80. Подп. в печ. 20.02.81.
Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага кн. журн. Гарн.
литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 17.5.
Усл. кр.-отг. 17.5. Уч.-изд. л. 18,41. Тираж 7500 экз.
Заказ № 1145. Цена 1 р. 90 к. Изд. № 1940.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при
Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.